



**Margarida Cristina
Ramos Loureiro**

**Híbridos POM/Celulose/Sílica para a oxidação de
COV em ar poluído**



**Margarida Cristina
Ramos Loureiro**

**Híbridos POM/Celulose/Sílica para a oxidação de COV
em ar poluído**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, da Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Margarita Guennadievna Evtyugina, Investigadora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Doutor Carlos Manuel Santos da Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Dmitry Victorovich Evtugin

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Margarita Guennadievna Evtugina

Investigadora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Ao Doutor Dmitry Evtugin, à Doutora Inês Portugal e à Doutora Margarita Evtugina pela orientação científica, disponibilidade e apoio demonstrados ao longo da realização deste trabalho.

Ao Departamento de Ambiente e Ordenamento pela disponibilidade do GC/FID essencial na realização deste trabalho.

Ao Doutor José Gamelas pelo auxílio prestado na síntese e caracterização dos materiais híbridos.

À Ana e ao Fábio pela amizade, companheirismo e carinho ao longo deste trabalho, e pelas horas de estudo partilhadas que tornaram esta caminhada mais fácil.

Ao Carlos pelo amor incondicional, apoio e carinho nos momentos difíceis da vida.

À minha irmã que sempre acreditou em mim e pelo otimismo transmitido.

Aos meus pais pelo sacrifício e pelo apoio total, sem eles nada teria sido possível.

palavras-chave

Materiais híbridos celulose-sílica, Polioxometalatos, Compostos orgânicos voláteis, Oxidação catalítica.

resumo

Nesta dissertação pretendeu-se avaliar a atividade catalítica de polioxometalatos à base de vanádio ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ e $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$), suportados em materiais híbridos de celulose-sílica (HCS-V e HCS-V₂, respetivamente) para a oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV) presentes no ar poluído. Além disso, também se sintetizou, caracterizou e testou um novo POM à base de ruténio ($\alpha\text{-SiW}_9\text{Ru}_4$), suportado em híbridos de celulose-sílica (HCS-Ru). A caracterização do HCS-Ru foi realizada por análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (XRD), análise elementar, espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e por espectroscopia de refletância difusa. Desta análise foi possível concluir quanto à maior estabilidade térmica e menor cristalinidade do híbrido em comparação com a pasta celulósica de origem. Por outro lado, também foi possível confirmar a presença do polioxometalato e determinar a relação molar W/Ru no HCS-Ru.

Os estudos de oxidação foram efetuados com ar poluído urbano, por amostragem direta ou em saco, passando o ar em tubos com HCS-POM (catalisador) em paralelo com tubos contendo o HCS (branco). A corrente efluente foi introduzida em tubos de adsorção, contendo resinas porosas Carbopack-B e Carbopack-C, pelo método de amostragem ativa. Os COV foram analisados num sistema constituído por um injetor de desadsorção térmica acoplado a um cromatógrafo de fase gasosa com detetor de ionização de chama (GC/FID).

Os materiais HCS-V e HCS-V₂ apresentam elevada atividade catalítica na oxidação de diferentes famílias de COV, mostrando-se o catalisador HCS-V mais eficaz que o catalisador HCS-V₂. Também foi testado o efeito de alguns parâmetros que poderiam influenciar a atividade dos catalisadores, tais como a composição do ar (amostragem on-line ou em saco), a presença de água (*trap* com carbonato de potássio), o método de síntese dos catalisadores e a presença de ozono (*trap* com iodeto de potássio).

O teste de atividade catalítica ao HCS-Ru permitiu confirmar a elevada atividade catalítica para a degradação de COV, revelando-se assim bastante promissor na sua utilização em catálise oxidativa.

keywords

Cellulose-silica hybrid materials, Polyoxometalates, Volatile organic compounds, Catalytic oxidation

abstract

The aim of the present work was to evaluate the catalytic activity of vanadium polyoxometalates ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ and $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$), supported on cellulose-silica hybrid materials (HCS-V and HCS-V₂, respectively) for the oxidation of volatile organic compounds (VOC) in polluted air. Furthermore, a new ruthenium catalyst ($\alpha\text{-SiW}_9\text{Ru}_4$), supported on cellulose-silica hybrid materials (HCS-Ru) was synthesized, characterized and tested. The characterization of HCS-Ru was done by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), elemental analysis, Fourier Transform Infrared Spectra (FTIR) and diffuse reflectance spectroscopy. These analyses revealed that hybrid materials have higher thermal stability and lower crystallinity than the corresponding cellulose material. Besides, the presence of polyoxometalate was confirmed and the molar ratio W/Ru in HCS-Ru was determined.

The oxidation studies were carried out with polluted urban air by passing it through tubes with the HCS-POM (catalyst) and HCS (blank). The exit stream was introduced into adsorbent tubes with porous resins Carbopack B and Carbopack-C by the active sampling method. The VOC were analyzed in a system with a thermal desorption injector and gas chromatograph with flame ionization detector (GC/FID).

The catalysts HCS-V and HCS-V₂ have high activity for the oxidation of different families of VOC, being the catalyst HCS-V more effective than the HCS-V₂. Parameters such as the composition of the sampled air (sample on-line or in bag), the presence of water (trap with potassium carbonate), the synthesis of the catalyst and the presence of ozone (trap with potassium iodide) were also studied.

The catalytic activity test confirmed the high activity of HCS-Ru for the degradation of VOC, revealing this material as very promising for oxidative catalysis.

Índice

<i>Índice</i>	<i>xi</i>
<i>Lista de Figuras.....</i>	<i>xiii</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>xv</i>
<i>Nomenclatura.....</i>	<i>xvi</i>
Introdução.....	1
Capítulo 1: Catalisadores à base de POM suportados	3
1.1. Polioxometalatos.....	3
1.1.1. Características gerais	3
1.1.2. Aplicação em catálise.....	5
1.2. Híbridos celulose-sílica incluindo POM	8
1.2.1. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos	8
1.2.2. POM suportados em materiais híbridos orgânico-inorgânicos	11
Capítulo 2: COV na atmosfera.....	15
2.1. Introdução ao estudo de COV.....	15
2.2. Origem e Propriedades de COV	15
2.3. Amostragem e Quantificação de COV	17
2.3.1. Técnicas de amostragem de COV	17
2.3.2. Métodos de análise de COV	19
2.4. Métodos de abate de COV	20
Capítulo 3: Procedimento experimental	23
3.1. Materiais híbridos celulose-sílica incluindo POM	23
3.1.1. Síntese de híbridos celulose-sílica pelo método sol-gel	23
3.1.2. Preparação dos tubos para os testes catalíticos.....	25
3.1.3. Caracterização dos híbridos de celulose-sílica.....	26
3.2. Amostragem de ar contendo COV	27
3.2.1. Amostragem em tubo e teste catalítico	27
3.2.2. Amostragem em saco e teste catalítico.....	28
3.3. Princípio de funcionamento do método analítico utilizado	29
3.4. Realização dos testes da atividade catalítica dos HCS com POM.....	34

Capítulo 4: Caracterização dos HCS.....	37
Capítulo 5: HCS contendo vanádio (HCS-V e HCS-V₂)	41
5.1. <i>Resultados preliminares</i>	41
5.2. <i>Efeito de parâmetros influentes nos resultados</i>	46
5.3. <i>Mecanismos de oxidação catalítica propostos</i>	55
Capítulo 6: HCS contendo rutênio (HCS-Ru)	57
6.1. <i>Resultados preliminares</i>	57
6.2. <i>Mecanismos de oxidação catalítica propostos</i>	59
Capítulo 7: Conclusões e propostas de trabalho futuro	61
Bibliografia	63
Anexo A: Calibração dos medidores de caudal mássico	67
Anexo B: Repetibilidade do método de amostragem.....	69
Anexo C: Cromatogramas auxiliares	71

Lista de Figuras

Figura 1.1: Representação atômica (a) e poliédrica (b) de POM de estrutura α -Keggin (adaptado de [9]).	4
Figura 1.2: Representação atômica (a) e poliédrica (b) de POM de estrutura Wells-Dawson (adaptado de [2, 9]).	4
Figura 1.3: Estrutura primária, secundária e terciária do $H_6[P_2Mo_{18}O_{62}].24H_2O$ (adaptado de [2]).	6
Figura 1.4: Tipos de catálise para HPA sólidos: (a) de superfície; (b) bulk I; (c) bulk II (adaptado de [11]).	7
Figura 1.5: Imagens de SEM de um híbrido de celulose-sílica (adaptado de [19]).	11
Figura 1.6: Classes de híbridos orgânico-inorgânicos baseados em POM (adaptado de [21]).	12
Figura 1.7: Representação esquemática de um híbrido celulose-sílica com POM incorporado (adaptado de [22]).	13
Figura 2.1: Mecanismo de formação do smog fotoquímico (adaptado de [32]).	16
Figura 2.2: Amostragem de COV com (a) tubo adsorvente (adaptado de [39]) e (b) botija.	18
Figura 3.1: Híbridos de celulose-sílica com (a) grupo amino associado, (b) $PMo_{11}V$, (c) $PMo_{10}V_2$ e (d) α - SiW_9Ru_4 .	25
Figura 3.2: Representação esquemática do sistema de amostragem do ar exterior e adsorção de COV no tubo 4 (Legenda: 1- Entrada de ar; 2- Tubo com K_2CO_3 ; 3- Tubo com catalisador / branco; 4- Tubo adsorvente; 5- Medidor de caudal mássico; 6- Válvula de agulha; 7- Bomba de sucção).	28
Figura 3.3: Representação esquemática do sistema de amostragem de ar para o saco de Teflon (a) e do saco de Teflon para os tubos adsorventes (b) (Legenda: 1A-Saco de Teflon de 25 litros; para os restantes ver Figura 3.2).	28
Figura 3.4: Representação esquemática dos componentes do tubo de adsorção e sentido de amostragem.	29
Figura 3.5: Representação esquemática do injetor de dessorção térmica e do cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama utilizados.	29
Figura 3.6: Cromatograma referente ao branco do tubo regenerado.	34
Figura 4.1: Espectros de FTIR da pasta celulósica inicial (A), $HCS-C_3H_6-NH_2$ (B) e $HCS-Ru$ (C).	37
Figura 4.2: Termograma da pasta celulósica inicial (A), $HCS-C_3H_6-NH_2$ (B) e $HCS-Ru$ (C).	38
Figura 4.3: Difractogramas de raios-X da pasta celulósica inicial (A), $HCS-C_3H_6-NH_2$ (B) e $HCS-Ru$ (C).	39
Figura 4.4: Espectros de refletância difusa da pasta celulósica inicial (A), $HCS-C_3H_6-NH_2$ (B) e $HCS-Ru$ (C).	39
Figura 5.1: Cromatograma do branco (a) e do catalisador $HCS-V_2$ (b) (1ª amostragem) (Legenda: A-Benzeno; B-Tolueno; C-Etilbenzeno e m,p-Xileno; D-Estireno e o-Xileno).	41
Figura 5.2: Cromatograma do branco (a) e do catalisador $HCS-V$ (b) (1ª amostragem) (Legenda: ver Figura 5.1).	41
Figura 5.3: Híbridos de celulose-sílica com $PMo_{11}V$ (a) e $PMo_{10}V_2$ (b) antes da oxidação e com $PMo_{11}V$ (c) $PMo_{10}V_2$ (d) após oxidação de COV.	42
Figura 5.4: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador $HCS-V_2$ (b) (2ª amostragem).	45

<i>Figura 5.5: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (2ª amostragem).</i>	46
<i>Figura 5.6: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (1ª réplica da 3ª amostragem).</i>	47
<i>Figura 5.7: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b) (1ª réplica da 3ª amostragem).</i>	48
<i>Figura 5.8: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b) (4ª amostragem).</i>	50
<i>Figura 5.9: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (4ª amostragem).</i>	50
<i>Figura 5.10: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (5ª amostragem).</i>	51
<i>Figura 5.11: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b) (5ª amostragem).</i>	52
<i>Figura 6.1: Cromatogramas do branco (a) e do HCS-Ru (b) (A) e ampliação para TR=12-36 min (B) (8ª amostragem).</i>	57
<i>Figura 6.2: Integração dos picos com TR=11.20 min (a) e TR=27.94 min (b) dos cromatogramas do HCS-Ru e branco, respetivamente.</i>	58
<i>Figura B.1: Cromatogramas relativos ao branco obtidos pela amostragem do 2º saco da 3ª amostragem.</i>	69
<i>Figura C.1: Cromatogramas do branco em paralelo com o catalisador HCS-V₂ (a) e em paralelo com o catalisador HCS-V (b) (1ª amostragem) (Legenda: A-Benzeno; B-Tolueno; C-Etilbenzeno e m,p-Xileno; D-Estireno e o-Xileno).</i>	71
<i>Figura C.2: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b) (2ª réplica da 2ª amostragem).</i>	72
<i>Figura C.3: Cromatogramas referentes ao branco (a) e ao catalisador HCS-V (b) (2ª réplica da 2ª amostragem).</i>	73
<i>Figura C.4: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b), amostrados em paralelo a partir do 1º saco (2ª réplica da 3ª amostragem).</i>	74
<i>Figura C.5: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b), amostrados em paralelo a partir do 1º saco (2ª réplica da 3ª amostragem).</i>	74
<i>Figura C.6: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (A) e a ampliação dos mesmos num TR=12-36 min (B) (5ª amostragem).</i>	75
<i>Figura C.7: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (6ª amostragem).</i>	76
<i>Figura C.8: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b) (6ª amostragem).</i>	76
<i>Figura C.9: Cromatogramas referentes ao branco em série com HCS-V (a) e ao HCS-C₃H₆-NH₂ com KI em série com HCS-V (b) (7ª amostragem).</i>	77

Lista de Tabelas

<i>Tabela 3.1: Reagentes químicos utilizados e respectivas marca e pureza.</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 3.2: Séries de tubos utilizados nos diferentes testes catalíticos.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 3.3: Condições operacionais da técnica de análise de COV [55].</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 3.4: Tempos de retenção e fatores de resposta dos COV em estudo [55].</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 3.5: Apresentação das diferentes amostragens de ar na avaliação da atividade oxidativa do HCS-V, HCS-V₂ e HCS-Ru.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 5.1: Concentração e percentagem de diminuição dos COV em estudo para cada um dos catalisadores utilizados (1ª amostragem).</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 5.2: Concentração e percentagem de diminuição dos COV para o HCS-V (3ª amostragem).....</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 5.3: Concentração e percentagem de diminuição dos COV para o HCS-V₂ (3ª amostragem).</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 5.4: Concentração e percentagem de diminuição dos COV para o HCS-V (5ª amostragem).....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 5.5: Concentração e percentagem de diminuição dos COV para o HCS-V (6ª amostragem).....</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 5.6: Concentração e percentagem de diminuição dos COV para o HCS-V₂ (6ª amostragem).</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 5.7: Concentração e percentagem de diminuição dos COV para o HCS-V em série com o branco e com o branco contendo KI (7ª amostragem).</i>	<i>55</i>
<i>Tabela A.1: Caudal registado durante a calibração dos medidores de caudal mássico.</i>	<i>67</i>
<i>Tabela B.1: Concentração e percentagem do desvio padrão no branco de COV em estudo.....</i>	<i>69</i>

Nomenclatura

Símbolo	Definição
A	Área de um pico por unidade de massa do analito (unidade $\text{área} \cdot \mu\text{g}^{-1}$)
APTS	3-aminopropiltrietoxissilano
BC	Banda de condução
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
BV	Banda de valência
C_i	Concentração de um composto i ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
COV	Composto orgânico volátil
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
E	Potencial redox (V)
ECD	Detetor de captura de eletrões
FID	Detetor de ionização de chama
FR_i	Fator de resposta individual do composto i ($\text{área} \cdot \mu\text{g}^{-1}$)
GC	Cromatografia gasosa
$\text{HCS-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$	Híbrido de celulose-sílica com grupo amino associado
HCS-V_2	Híbrido de celulose-sílica com o polioxometalato $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ incorporado
HCS-V	Híbrido de celulose-sílica com o polioxometalato PMo_{11}V incorporado
HCS-Ru	Híbrido de celulose-sílica com o polioxometalato $\alpha\text{-SiW}_9\text{Ru}_4$ incorporado
HOI	Híbrido orgânico-inorgânico
HPA	Heteropoliácido
L	Comprimento do leito catalítico (cm)
M	Metal de transição
MBS	Medidor de bolha de sabão simples
MCM	Medidor de caudal mássico
m_i	Massa injetada de um composto i (g)
MS	Espectrometria de massa
NHE	Elétrodo normal de hidrogénio
NMR	Ressonância magnética nuclear
PID	Detetor de fotoionização
POM	Polioxometalato
PTR-MS	Espectrometria de massa de reação de transferência de protão

Q	Caudal de amostragem (ml.min ⁻¹)
S	Substrato
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
t	Tempo de amostragem (min)
TCD	Detetor de condutividade térmica
TEOS	Tetraetoxissilano
TGA	Análise termogravimétrica
TMOS	Tetrametoxissilano
TR	Tempo de retenção (min)
V	Volume amostrado (ml)
X	Heteroátomo
XDR	Difração de raios-X

Introdução

A motivação para a realização deste trabalho surge pelo conhecimento de que os híbridos à base de celulose-sílica têm propriedades estruturais melhoradas que permitem, entre outras finalidades, a sua utilização como suporte de polioxometalatos (POM). Estes, por sua vez, são compostos inorgânicos que possuem características peculiares que os tornam atrativos em diversas áreas como é o caso da catálise. Nesta área salienta-se a utilização dos heteropoliácidos (HPA), uma sub-classe de POM, uma vez que são agentes oxidantes e catalisadores eficientes.

Por outro lado, a preocupação crescente com a poluição atmosférica, nomeadamente a originada por compostos orgânicos voláteis (COV), tem impulsionado o desenvolvimento de novos métodos para o seu abatimento, como é o exemplo da oxidação catalítica.

Assim, o principal objetivo desta dissertação é testar a eficiência catalítica de POM incorporados em materiais híbridos de celulose-sílica para a oxidação de COV poluentes do ar. Serão usados POM à base de molibdénio e vanádio, nomeadamente $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ e $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, bem como um POM recentemente sintetizado à base de tungsténio e ruténio, o $\alpha\text{-SiW}_9\text{Ru}_4$.

Esta dissertação encontra-se dividida em 7 capítulos. No capítulo 1 apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre POM, dando-se ênfase à sua aplicação como catalisadores suportados. No mesmo capítulo, apresentam-se ainda os materiais híbridos celulose-sílica que servirão de suporte aos POM estudados neste trabalho.

O capítulo 2 aborda o estudo dos COV na atmosfera, identificando-se a origem, propriedades e principais inconvenientes, técnicas de amostragem e métodos de análise (identificação e quantificação), bem como os principais métodos para a sua diminuição com maior enfoque na oxidação catalítica.

O capítulo 3 descreve o procedimento experimental utilizado neste trabalho no qual se referem os materiais híbridos celulose-sílica utilizados, as técnicas de amostragem de COV na atmosfera, o procedimento de oxidação de COV nas amostras reais e o princípio de funcionamento do método analítico utilizado, a cromatografia gasosa com deteção por ionização de chama (GC/FID).

No capítulo 4 são apresentados os resultados referentes à caracterização do material híbrido celulose-sílica incluindo o polioxometalato $\alpha\text{-SiW}_9\text{Ru}_4$.

Os resultados referentes à oxidação de COV, bem como os respectivos mecanismos, dos catalisadores à base de vanádio e rutênio encontram-se nos capítulos 5 e 6, respectivamente.

Por fim, o capítulo 7 apresenta as conclusões fundamentais do trabalho e propostas de trabalho futuro.

Capítulo 1: Catalisadores à base de POM suportados

1.1. Polioxometalatos

1.1.1. Características gerais

Os polioxometalatos (POM) constituem uma classe de compostos inorgânicos incomparáveis na sua reatividade e versatilidade, em termos de estrutura eletrónica e molecular e muito atrativos para aplicação em áreas como a química analítica, catálise, biologia, medicina, ciência de materiais, entre outras [1-3]. Estruturalmente, os POM constituem agregados obtidos a partir da condensação de unidades poliédricas metal-oxigénio (MO_x), onde M representa um metal de transição (como por exemplo Mo, W e V) deslocado da posição central do poliedro em direção aos oxigénios não partilhados (devido à formação de ligações π entre M-O) [4]. A versatilidade dos POM é frequentemente associada à grande variedade de elementos químicos que neles podem ser incorporados, bem como à elevada estabilidade térmica e resistência à degradação oxidativa [3-5]. Com efeito sabe-se que as suas propriedades redox podem ser alteradas variando quer a estrutura do polioxometalato quer o tipo dos metais que o substituem [6].

Existem duas famílias representativas de POM: os isopolianiões e os heteropolianiões. Os isopolianiões, de fórmula geral $[\text{M}_x\text{O}_y]^{m-}$, são constituídos por dois tipos de elementos nomeadamente o oxigénio e um metal de transição. Por outro lado, os heteropolianiões, cuja fórmula geral é $[\text{X}_z\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$ com $z \leq x$, para além do oxigénio e do metal de transição, são caracterizados pela presença de um ou mais heteroátomos X [1, 2, 4, 7, 8]. O metal M encontra-se no seu estado de oxidação mais elevado (configuração eletrónica d^0 ou d^1) e os seus átomos são designados por adenda, por serem os constituintes principais responsáveis pela estrutura dos POM. Quanto aos heteroátomos estes podem ser classificados como primários ou secundários. O heteroátomo primário (ou central) é imprescindível para a manutenção da estrutura básica do POM não podendo este ser removido sem causar a destruição do anião. O heteroátomo secundário (também designado de periférico) não é essencial para a manutenção da estrutura do POM, podendo este ser removido ou substituído quimicamente [4, 7].

Entre os POM mais estudados está incluído o anião de Keggin de fórmula geral $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ caracterizado por ter simetria tetraédrica. Nesta estrutura o grupo central XO_4 está rodeado por doze octaedros MO_6 que formam quatro grupos de três octaedros cada (M_3O_{13}) [2, 4, 8]. Na

Figura 1.1 pode visualizar-se a estrutura atômica (a) e poliédrica (b) do POM com estrutura do tipo α -Keggin.

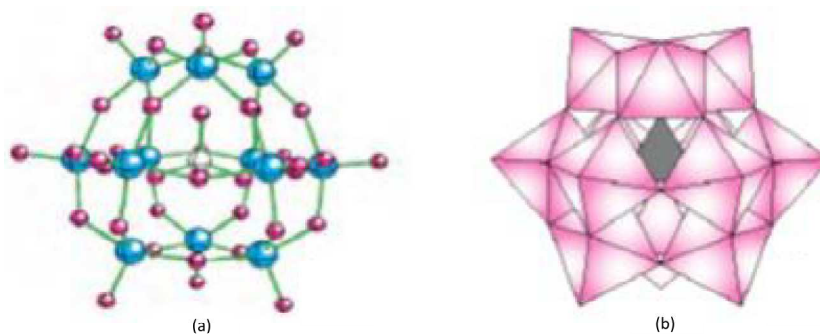


Figura 1.1: Representação atômica (a) e poliédrica (b) de POM de estrutura α -Keggin (adaptado de [9]).

A partir do anião de Keggin (isómero α) podem-se derivar os isómeros β , γ , δ e ϵ por rotação de 60° de um grupo M_3O_{13} , relativamente ao isómero α , sendo que, no caso do isómero ϵ , os quatro grupos M_3O_{13} são rodados [4, 8]. Podem-se ainda obter diversas estruturas lacunares por remoção de um ou mais octaedros do anião de Keggin e dos seus isómeros. No caso de ser removido um grupo MO^{4+} o derivado resultante diz-se monolacunar e no caso de serem removidos três octaedros designa-se por trilacunar [4].

Outra estrutura muito conhecida de POM é a estrutura Wells-Dawson, de forma elipsoidal e cuja fórmula geral é $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$. Esta estrutura consiste na combinação de dois fragmentos de aniões Keggin empilhados [2, 8], como se pode visualizar na Figura 1.2. Sob condições básicas, esta estrutura pode perder uma unidade MO_6 e formar a chamada espécie lacunar. As espécies lacunares formadas podem compartilhar os seus átomos adenda formando compostos do tipo “sanduíche” formados por dois aniões de Wells-Dawson ligados entre si através de um ou mais metais nobres ou de transição [8, 10].

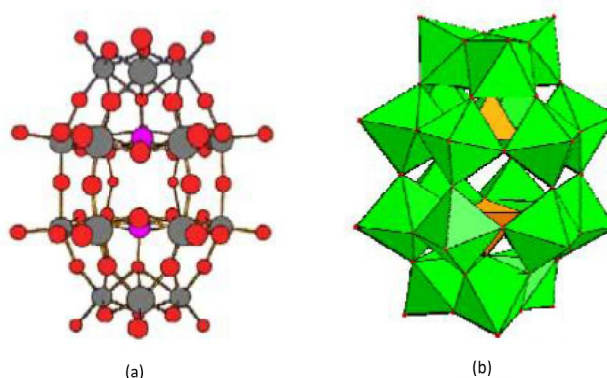


Figura 1.2: Representação atômica (a) e poliédrica (b) de POM de estrutura Wells-Dawson (adaptado de [2, 9]).

Existe a possibilidade de combinar os heteropolianíons com átomos de hidrogénio formando assim estruturas hidrogenadas chamadas de heteropoliácidos (HPA), com fórmula geral $H_nX_zM_xO_y$, produzidas pela condensação de mais do que dois tipos de oxoaniões [11]. Estes compostos são muito solúveis em solventes polares tais como água, álcoois, cetonas, entre outros [12].

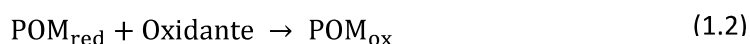
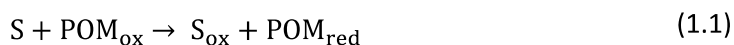
Os HPA resultantes de aniões do tipo Wells-Dawson são considerados “superácidos” pois têm uma elevada força de acidez, muito maior que a do ácido sulfúrico (H_2SO_4) [10, 12]. Além disso são também considerados oxidantes eficazes. Assim, os HPA promovem uma variedade de reações catalisadas por ácido, bem como reações de oxidação catalítica, em sistemas homogéneos e heterogéneos como a seguir se descreve [13].

1.1.2. Aplicação em catálise

As propriedades apresentadas pelos POM são responsáveis pela sua utilização num vasto campo de aplicações onde se inclui a catálise, medicina, química analítica, revestimento de superfícies metálicas resistentes à corrosão, tratamento de efluentes, fotocromismo e eletrocromismo [2, 4, 5]. Entre as diversas aplicações dos POM, a catálise é de longe a mais importante representando a chave para uma sociedade sustentável [2, 11].

A aplicação em catálise deve-se, por um lado, à capacidade dos POM (nomeadamente os HPA) de doar/aceitar eletrões e à sua estabilidade numa ampla gama de condições. Por outro lado, são económica e ambientalmente atrativos como catalisadores ácidos e/ou oxidativos em várias reações orgânicas, sendo as suas características catalíticas controláveis a nível molecular [2].

Um dos mecanismos propostos para a oxidação catalítica de substratos orgânicos por parte de POM consiste numa série de reações de oxidação com transferência de eletrões, ocorrendo primeiro a oxidação do substrato (S) e consequente redução do POM (reação 1.1) e, posteriormente, a reoxidação do catalisador (reação 1.2) na presença de um oxidante tal como o oxigénio (O_2), ozono (O_3), e peróxido de hidrogénio (H_2O_2), entre outros [14, 15].



onde POM_{ox} e POM_{red} correspondem às formas oxidada e reduzida do POM, respetivamente, e S_{ox} é a forma oxidada do substrato [14, 15].

1.1.2.1. Catálise Homogénea com HPA

Os HPA são utilizados como catalisadores ácidos e de oxidação em sistemas homogêneos. Apresentam uma atividade catalítica superior à maioria dos ácidos minerais e, além disso, não são tóxicos pelo que são geralmente reconhecidos como catalisadores limpos e seguros [11, 12]. Contudo, embora eficientes para uma ampla variedade de reações, apresentam algumas desvantagens como por exemplo a dificuldade em separar o catalisador do produto final, que é um grande inconveniente numa produção contínua [12]. Como tal, para aplicação prática na indústria, é necessário o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos facilmente recuperáveis e recicláveis baseados em HPA [16].

1.1.2.2. Catálise Heterogénea com HPA

O conhecimento da estrutura hierárquica dos HPA é importante para uma boa compreensão do processo de catálise heterogénea. Assim, considera-se a estrutura primária como a estrutura do próprio heteropolianião, ou seja, o agregado de octaedros MO_6 e um ou mais heteroátomos. A estrutura secundária é o arranjo tridimensional dos heteropolianíons e contra-catiões. A estrutura terciária representa o modo como a estrutura secundária se reúne nas partículas sólidas e refere-se a propriedades como tamanho da partícula, área superficial e estrutura do poro [2, 11, 13]. Como exemplo, na Figura 1.3 mostra-se a estrutura hierárquica do $H_6[P_2Mo_{18}O_{62}].24H_2O$.

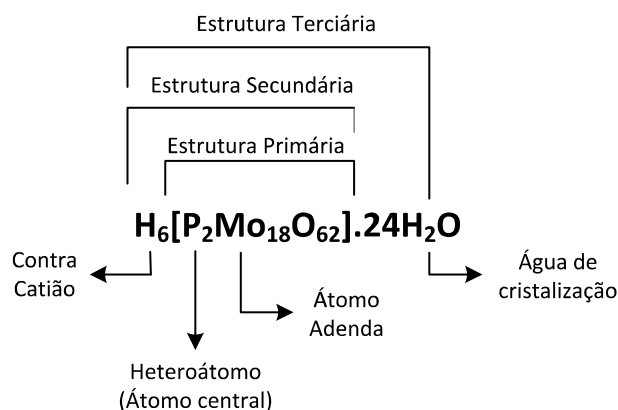


Figura 1.3: Estrutura primária, secundária e terciária do $H_6[P_2Mo_{18}O_{62}].24H_2O$ (adaptado de [2]).

Podem ocorrer três modos completamente diferentes de catálise com HPA sólidos (Figura 1.4):

- Catálise de superfície propriamente dita (Figura 1.4 (a)) que ocorre na superfície do sólido (reação na área de superfície externa e na parede do poro do catalisador) e é um tipo de catálise heterogénea simples [2, 11, 13];

- Catálise em massa do tipo I (*bulk I*) na qual a difusão das moléculas no sólido (difusão na rede cristalina ao invés de nos poros) é mais rápida do que a reação, formando-se uma fase pseudo-líquida onde a reação catalítica prossegue (Figura 1.4 (b)). Nesta fase, o catalisador sólido comporta-se como um líquido (solvente). As moléculas de reagente, que se encontram na fase líquida ou gasosa, penetram entre os polianiões (estrutura primária), por vezes expandindo a distância entre eles, e reagem nos centros ativos no seio do sólido onde se verifica uma elevada atividade catalítica [2, 11, 13];
- Catálise em massa do tipo II (*bulk II*) que ocorre para a oxidação catalítica a elevadas temperaturas, quando a difusão de agentes redox (prótons e eletrões) é rápida no seio do sólido e todo o sólido participa no ciclo de oxidação-redução (Figura 1.4 (c)) [2, 11, 13].

O tipo de catálise predominante depende da polaridade e do tamanho relativo das moléculas dos reagentes, bem como das condições reacionais. Assim, exemplificando, moléculas polares pequenas tendem a ser adsorvidas dentro do HPA sólido ocorrendo assim a catálise pseudo-líquida do tipo *bulk I* [10, 11]. Por outro lado, com moléculas pouco solúveis em água geralmente ocorre a catálise de superfície [11].

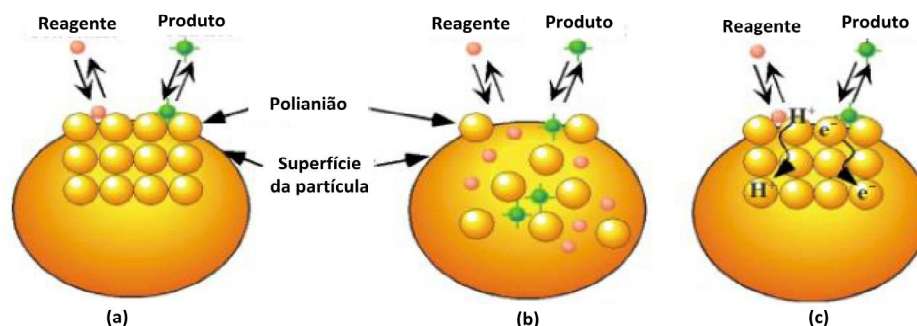


Figura 1.4: Tipos de catálise para HPA sólidos: (a) de superfície; (b) *bulk I*; (c) *bulk II* (adaptado de [11]).

Para algumas aplicações é mais conveniente a utilização de HPA imobilizados ou dispersos num suporte sólido, com propriedades específicas, sendo as questões chave a estabilidade do HPA e a sua fixação ao suporte [1, 11]. Além disso, o material de suporte deve ter uma elevada área superficial e o catalisador (HPA) deve ligar-se ao suporte, preferencialmente, por ligação química para evitar perdas durante os ciclos catalíticos [1]. Embora a estrutura e composição dos HPA suportados sejam por vezes incertas, a separação é fácil e as suas atividades catalíticas são frequentemente elevadas [1, 11].

Materiais de suporte tais como sílica amorfa, sílica hexagonal, carvão ativado e resinas orgânicas foram aplicados com níveis elevados de sucesso [1, 11]. Além disso, a imobilização de catalisadores em membranas poliméricas tem sido uma das recentes estratégias utilizadas na procura de catalisadores heterogêneos com maior seletividade, rendimento e atividade em algumas reações [17]. De entre estes materiais, sabe-se que os suportes de sílica funcionalizada são frequentemente utilizados pois proporcionam elevadas áreas superficiais, grande volume poroso e propriedades texturais controláveis [12].

Existe ainda uma forma de melhorar as propriedades estruturais dos catalisadores em questão, através da utilização da combinação de materiais orgânicos e inorgânicos como suporte dos POM. O tópico seguinte descreve este tipo de materiais mais detalhadamente.

1.2. *Híbridos celulose-sílica incluindo POM*

1.2.1. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos (HOI) são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma classe alternativa de novos materiais multifuncionais. Normalmente as características desejadas não se encontram num único constituinte e, além disso, a combinação adequada de dois componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares existindo um sinergismo que depende também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios. Assim, sabe-se que a fase orgânica, apesar de ser termicamente instável, confere ao material flexibilidade, baixa densidade e dureza enquanto a fase inorgânica, embora frágil, confere resistência superficial e resistência térmica [17-20].

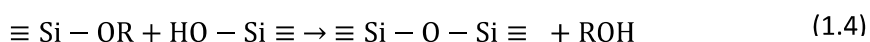
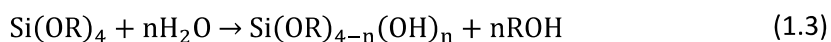
A grande versatilidade dos materiais HOI, proveniente da variedade de combinações dos componentes disponíveis, resulta num conjunto de materiais com propriedades ópticas, estabilidade química e termomecânica, entre outras, com um grande potencial numa larga gama de aplicações [17, 19]. Nestas incluem-se aplicações ópticas, em sensores químicos, em biomateriais, em catálise, em revestimentos e na preparação de membranas e materiais compósitos [17].

Adicionalmente, deve-se ter em atenção que, como as fases são de dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa, sendo a sua natureza utilizada para classificar os híbridos em diferentes classes. A classe I incluiu os materiais híbridos cujos componentes são ligados por pontes de hidrogénio, forças de Van der Waals ou ligações iónicas. A classe II abrange

os materiais híbridos nos quais os componentes são ligados de forma covalente ou iónico-covalente. Por fim, existe ainda a classe III que é baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes I e II [17, 21].

Um dos principais modos de obtenção de HOI é o processo sol-gel [17-20, 22, 23]. Neste tipo de processo uma suspensão coloidal (sol) transforma-se numa rede sólida tridimensional que imobiliza uma fase líquida nos seus interstícios (gel) através de ligações, covalentes ou pontes de hidrogénio [19, 24]. Normalmente, os materiais de partida para o processo sol-gel são polímeros naturais ou sintéticos, alcóxidos de metal com fórmula geral $W(OR)_n$ (onde W é Si, Ti, Al, entre outros, e R é, por exemplo, CH_3 , C_2H_5 e C_3H_7) e uma pequena quantidade de catalisador, sendo este ácido ou básico [19]. Atualmente, os alcóxidos mais utilizados na síntese sol-gel de novos materiais são os alcóxidos de silício seguindo-se os alcóxidos de alumínio, zircónio e titânio. Os alcóxidos de silício são denominados tetraalcóxissilanos e são representados pela fórmula geral $Si(OR)_4$, sendo os mais comuns os compostos onde R designa um grupo metilo ou etilo formando tetrametoxissilano (TMOS) e tetraetoxissilano (TEOS), respetivamente. Ambos têm aplicação na obtenção de novos materiais pelo processo sol-gel possibilitando a formação de redes inorgânicas de sílica baseadas em ligações do tipo Si-O-Si [25].

As reações (1.3) e (1.4) mostram as reações principais do processo sol-gel nomeadamente a reação de hidrólise do precursor e a reação de condensação, respetivamente [17].



onde R representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo (metil, etil, propil, entre outros).

O processo sol-gel é relativamente complexo, envolvendo diversas variáveis (tempo, temperatura, natureza do catalisador e concentração de reagentes) que determinam as características finais dos materiais. Como exemplo, a natureza do catalisador, além de influenciar fortemente a cinética da reação influencia a estrutura final do gel. Assim, caso a reação seja catalisada por uma base, a velocidade de hidrólise é maior que a velocidade de condensação levando à formação de cadeias mais ramificadas no início do processo. Por outro lado, se a reação for catalisada por um ácido então a velocidade de condensação é maior que a velocidade da hidrólise e formam-se cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo [17, 19].

As vantagens da utilização do sol-gel são a preparação de materiais com propriedades físicas melhoradas, de elevada homogeneidade e pureza; a utilização de baixas temperaturas reduzindo os custos energéticos; a possibilidade de controlo estrutural dos materiais por manipulação das várias fases do processo; entre outras. Contudo, apresenta algumas desvantagens como elevados custos de matéria-prima, toxicidade de algumas das soluções orgânicas utilizadas, tempos de processamento elevados e possível presença de reagentes não convertidos no produto final [20].

Os materiais híbridos podem ser caracterizados por várias técnicas de análise tais como a ressonância magnética nuclear (NMR) que permite indicar a presença de grupos OR da hidrólise incompleta do tetraalcoxisilano utilizado e a estrutura da sílica; espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) que possibilita a confirmação da presença de sílica, embora não revele a sua interação (química e estrutural) no material; análise térmica nomeadamente por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e análise termogravimétrica (TGA); difração de raios-X (XDR) realizada com o objetivo de determinar o grau de cristalinidade dos materiais; e ainda por microscopia eletrónica de varrimento (SEM). De modo a serem avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais podem ser realizados estudos de resistência à flexão e de condutibilidade térmica [18, 19, 22].

1.2.1.1. *Materiais híbridos de celulose-sílica*

Os híbridos à base de polímeros naturais são particularmente atraentes devido à biodegradabilidade e propriedades renováveis inerentes que permitem reduzir os problemas de eliminação no seu fim de vida. Em particular, a celulose é o polímero natural mais abundante, com numerosas aplicações desde o fabrico de papel à produção de plásticos para biomedicina. Contudo, as fibras celulósicas têm uma natureza hidrofílica, o que reduz a compatibilidade com matrizes de polímeros hidrofóbicos, apresentam temperaturas relativamente baixas de degradação e uma perda drástica de propriedades mecânicas após humedecimento [18, 22, 23]. Uma das maneiras mais promissoras para superar estas limitações é por modificação da superfície com um componente inorgânico. Derivados de celulose e sílica são particularmente atraentes, uma vez que a sílica melhora substancialmente a estabilidade térmica do polímero principal, o seu comportamento lipofílico e a sua afinidade para substratos específicos. Além disso, estes materiais exibem estabilidade mecânica e dimensional após humedecimento, um excelente isolamento térmico e propriedades de resistência ao fogo [18, 24].

A incorporação de sílica na celulose pode ser realizada utilizando o processo sol-gel, descrito anteriormente. Neste processo, os grupos hidroxilo da celulose podem reagir com alcóxidos de

metal ou ainda servirem como centros de adsorção, resultando em materiais híbridos que envolvem fases orgânicas e inorgânicas ligadas [18, 23]. Recentemente foram sintetizados híbridos de celulose-sílica pelo método sol-gel, sendo utilizada pasta kraft de eucalipto branqueada como fonte de celulose e TEOS como precursor de sílica, na presença de heteropoliácidos que desempenham a função de catalisador. A deposição da sílica nas fibras de celulose (Figura 1.5) ocorre sob a forma de uma película fina ou ainda, agregados de mesopartículas (1-4 μm de diâmetro) ligadas à superfície da celulose predominantemente por ligações não covalentes. Simultaneamente, partículas relativamente grandes (10-15 μm) localizam-se principalmente na interseção das fibras vizinhas reforçando a estrutura do híbrido [19, 22].

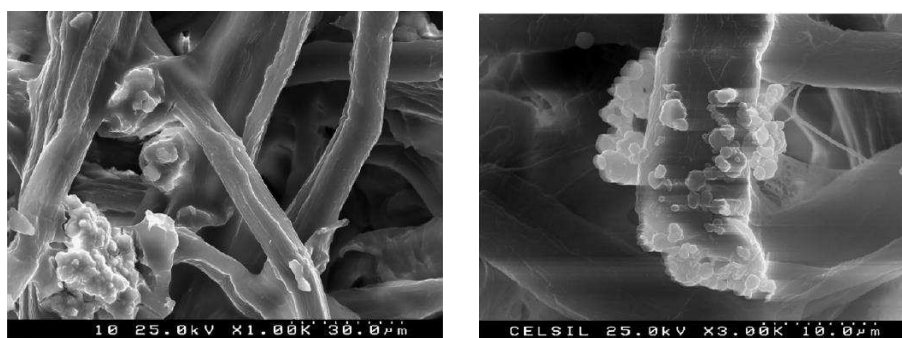


Figura 1.5: Imagens de SEM de um híbrido de celulose-sílica (adaptado de [19]).

Sob condições de síntese otimizadas, cerca de 40-60% (% em peso) de sílica pode ser incorporada no material celulósico diminuindo consideravelmente a sua hidrofobicidade e melhorando a sua estabilidade térmica [22].

1.2.2. POM suportados em materiais híbridos orgânico-inorgânicos

Os híbridos celulose-sílica apresentam características que potenciam a sua utilização para vários fins como a construção civil e materiais de embalagem. Por outro lado, os POM têm propriedades muito atrativas para aplicação em catálise. Além disso, o caráter aniônico do POM permite a sua incorporação em materiais que possuam grupos catiónicos. Tal como referido em 1.2.1, os materiais formados pela incorporação de POM em HOI podem ser classificados segundo as ligações entre o POM e o material híbrido. Assim, os materiais com fracas interações entre o POM e o híbrido, em consequência da carga aniônica carregada pelo POM, pertencem à classe I. Por sua vez, na classe II incluem-se os materiais cuja interação entre o grupo funcional orgânico e

o POM é realizada através de ligações covalentes. Na Figura 1.6 mostram-se de forma esquemática as duas classes de HOI com incorporação de POM.

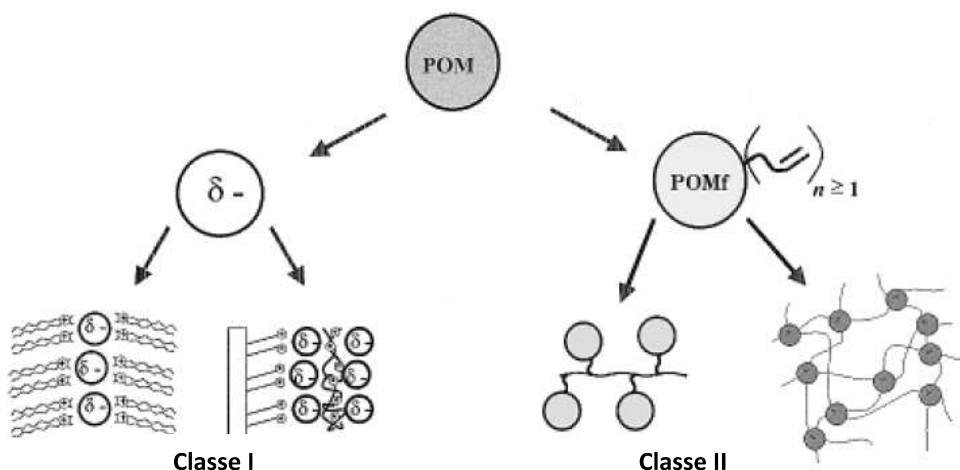


Figura 1.6: Classes de híbridos orgânico-inorgânicos baseados em POM (adaptado de [21]).

Assim, uma vez que é possível conferir propriedades catalíticas, oxidativas ou ácidas, aos materiais híbridos de celulose-sílica através da incorporação de POM nas suas estruturas, então é de grande importância a combinação dos mesmos para a síntese de novos materiais com propriedades melhoradas. Nestes materiais, a sílica destina-se a proteger a celulose contra o chamado "envelhecimento oxidativo", evitando o contato direto entre o POM e a celulose. Esta é ligada à celulose essencialmente por pontes de hidrogénio embora ocorram também, com menor frequência, ligações covalentes. Além disso, sabe-se que a introdução de um grupo amino protonado, que pode ser obtido utilizando tetraetoxissilano aquando da síntese pelo processo sol-gel, e suportado nos oligómeros da sílica formados *in situ*, pode ser útil para permitir a ligação da superfície do polioxometalato ao híbrido celulose-sílica através de ligações iónicas [22]. Na Figura 1.7 mostra-se a representação esquemática de um híbrido celulose-sílica com POM incorporado.

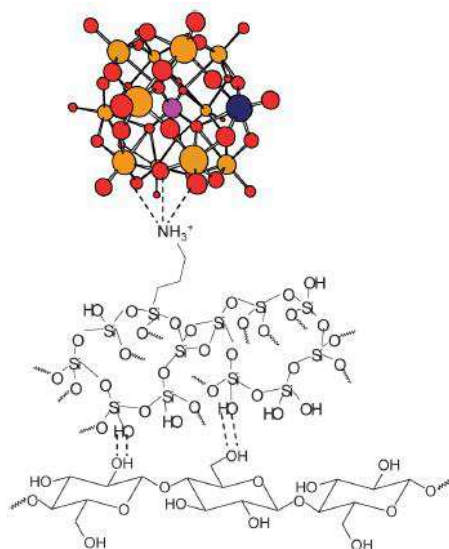


Figura 1.7: Representação esquemática de um híbrido celulose-sílica com POM incorporado (adaptado de [22]).

No presente trabalho utilizaram-se POM suportados em híbridos de celulose-sílica, nomeadamente HPA do tipo Keggin à base de vanádio e molibdênio, denominados de fosfovanadomolibdatos ($H_4PMo_{11}VO_{40}$ e $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$) e ainda uma espécie trilacunar da estrutura do tipo Keggin à base de rutênio ($\alpha-[SiW_9O_{37}Ru_4(H_2O)_3Cl_3]^{7-}$).

Recentemente, foi revelada a atividade catalítica de alguns híbridos celulose-sílica incorporando polioxometalatos, tais como $[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$ e $[PMo_{10}V_2O_{40}]^{5-}$, para a oxidação de compostos orgânicos voláteis presentes no ar poluído urbano [22]. Assim, no capítulo 2 os compostos orgânicos voláteis serão abordados com maior detalhe, uma vez que se mostraram promissores como aplicação do poder oxidante dos HCS incorporando POM.

Capítulo 2: COV na atmosfera

2.1. *Introdução ao estudo de COV*

A qualidade do ar nas grandes cidades, em todo o mundo, tem recebido uma atenção crescente nos últimos anos. A razão mais provável para o aumento dos problemas de qualidade do ar é o crescimento acentuado da população urbana, do número de veículos motorizados em circulação e da atividade industrial [26, 27].

Os poluentes atmosféricos podem ser definidos como substâncias químicas, presentes na atmosfera no estado gasoso, líquido ou sólido, que podem ameaçar, direta ou indiretamente, a saúde humana, animal ou vegetal, atacar materiais ou produzir odores indesejáveis. De acordo com a forma pela qual são originados, os poluentes atmosféricos podem ser divididos em dois grupos: poluentes primários e poluentes secundários. Os poluentes primários são emitidos diretamente da fonte, natural ou antropogénica, para a atmosfera. Alguns exemplos destes poluentes são o monóxido e dióxido de carbono (CO , CO_2), monóxido de azoto (NO), dióxido de enxofre (SO_2), compostos orgânicos voláteis (COV) e algumas partículas em suspensão. Por outro lado, os poluentes secundários resultam de processos químicos e físicos que ocorrem na atmosfera com a participação de alguns poluentes primários. O ozono troposférico (O_3), resultante de reações fotoquímicas, compostos orgânicos oxigenados (por exemplo aldeídos e cetonas), aerossóis, ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), são alguns exemplos de poluentes secundários [28, 29].

É ainda importante referir que o transporte e a transformação destes poluentes dependem dos processos meteorológicos e da estrutura da baixa troposfera. A maior parte dos poluentes atmosféricos são emitidos dentro da camada limite atmosférica na qual se misturam podendo posteriormente ser transportados para distâncias longas do local de origem e sucessivamente dispersos pelas circulações atmosféricas [30].

Uma vez que os COV são de grande interesse para os reguladores da qualidade do ar devido à natureza tóxica e poluente de alguns deles e ao facto de serem precursores de poluentes secundários do ar, serão discutidos em detalhe ao longo deste capítulo [26].

2.2. *Origem e Propriedades de COV*

Por definição, um composto orgânico volátil (COV) é uma substância cuja pressão de vapor a 20°C se situa entre 0.130 e 101.3 kPa. O termo COV é, por vezes, estendido aos compostos semi-

Muitos dos COV são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana e de animais. Entre os problemas causados na saúde humana destacam-se problemas respiratórios, hematológicos e neurológicos. Além disso, os COV podem contribuir direta ou indiretamente para o efeito de estufa [26, 31, 32].

The diagram illustrates the catalytic cycle of hydroxyl (OH) and hydroperoxyl (HO₂) radicals. The cycle is represented by a central circle with 'OH' at the top and 'HO₂' at the bottom. The cycle proceeds as follows:

- OH Radical:**
 - Reacts with **O₃** (circled) to form **O₂** and **NO₂** (via $h\nu$), which then forms **NO** (via $h\nu$).
 - Reacts with **HCHO** (boxed) to form **H₂O₂** (boxed) and **HO₂** (via $h\nu$).
 - Reacts with **H₂O** to form **HO₂** (via $h\nu$).
 - Reacts with **NO₂** to form **HNO₃** (boxed).
 - Reacts with **RH** (boxed) to form **RO₂** (via O_2).
- HO₂ Radical:**
 - Reacts with **HO₂** to form **H₂O₂** (boxed).
 - Reacts with **R_n-H** (boxed) to form **R_n-OH** (boxed) and **RO₂** (via O_2).
 - Reacts with **RO₂** to form **ROOH** (boxed) and **HO₂** (via HO_2).
 - Reacts with **NO** to form **NO₂** (via $h\nu$), which then forms **O₃** (via O_2).

The cycle is closed by the conversion of **NO₂** back to **NO** (via $h\nu$) and **NO** back to **NO₂** (via $h\nu$), and the conversion of **O₃** back to **O₂** (via $h\nu$).

Em ambiente urbano os hidrocarbonetos com maior impacto são as olefinas, pela sua reatividade química e contribuição para formação de produtos oxidantes, e os hidrocarbonetos aromáticos, pelos efeitos negativos que exercem na saúde das pessoas e animais [31]. Estas emissões estão relacionadas com a atividade humana: o etileno, o acetileno, o propileno e o grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) são compostos característicos das emissões automóveis; os compostos aromáticos, tais como os BTEX, além das emissões automóveis encontram-se associados também à utilização de solventes [26]; por outro lado, o *n*/*i* butano e o *i*-pentano também podem resultar da evaporação de gasolina.

Entre os COV biogénicos destacam-se o isopreno (C_5H_8), monoterpenos ($C_{10}H_{16}$), sesquiterpenos ($C_{15}H_{24}$) e compostos oxigenados, quer pela elevada reatividade química que apresentam na atmosfera quer pela quantidade em que são libertados, principalmente pelas espécies florestais [31].

É importante referir ainda que, para além da contribuição para a poluição *outdoor* discutida anteriormente, os COV podem ser libertados em ambientes fechados provocando assim a chamada poluição *indoor*. Esta poluição tem ganho cada vez mais importância uma vez que o homem moderno vive e trabalha a maior parte do tempo em espaços fechados onde a renovação de ar é baixa favorecendo a acumulação de poluentes [34]. Sabe-se que materiais de construção e mobiliário, produtos de limpeza, lareiras e fumo de cigarro, fotocopiadoras e impressoras a laser, são exemplos de fontes típicas de COV que causam a poluição do ar em ambientes fechados [35, 36].

Tendo em conta os efeitos nocivos do ozono na saúde humana, nos animais e na vegetação, estabeleceram-se normas de qualidade do ar que limitam a concentração deste poluente secundário e seus precursores. Na Europa existe uma diretiva (Jornal Oficial da União Europeia: Diretiva 2008/50/CE de 21 de Maio de 2008) relativa à qualidade do ar ambiente que estabelece os limites de informação e de alerta de ozono em $180 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $240 \mu\text{g.m}^{-3}$, respetivamente [37].

2.3. Amostragem e Quantificação de COV

2.3.1. Técnicas de amostragem de COV

Os métodos mais utilizados para proceder à amostragem de COV são a adsorção num sólido contido num tubo ou a recolha numa botija normalmente designada de *canister*. Um exemplo destes dois tipos de equipamentos pode ser visualizado na Figura 2.2.

Na amostragem de COV com tubos (Figura 2.2 (a)) a passagem do ar a amostrar pelos tubos contendo uma série de adsorventes sólidos permite a concentração dos compostos para analisar posteriormente [31, 32]. Este tipo de amostragem é muito utilizado devido à grande diversidade de suportes adsorventes (cobrindo praticamente todos os compostos), à possibilidade de combinar diferentes adsorventes e à simplicidade do processo de amostragem [38].

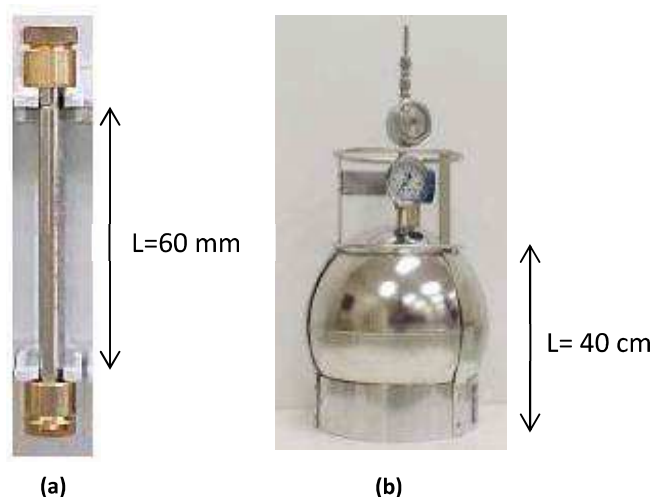


Figura 2.2: Amostragem de COV com (a) tubo adsorvente (adaptado de [39]) e (b) botija.

Em geral, existem adsorventes específicos para cada família de compostos a analisar. No caso concreto da análise de COV é usual a utilização de materiais como o carvão ativado e resinas poliméricas orgânicas. As resinas com maior utilização são as resinas Tenax-TA e Carbopack B, normalmente utilizadas em conjunto e dispostas em série (Tenax-TA e posteriormente Carbopack B), devido à seletividade que permite uma recolha eficiente de COV [31, 39].

Para a recolha de COV em tubos podem usar-se duas estratégias diferentes de amostragem: a amostragem ativa, que consiste na sucção do ar para dentro dos tubos através de bombas portáteis, e a amostragem passiva, em que a exposição do tubo ao ar permite a difusão dos compostos, motivada pela diferença de concentração de COV no ar e no material adsorvente [32].

Apesar da amostragem passiva apresentar melhor custo-eficiência, requer um tempo de amostragem muito longo (podendo atingir 2 semanas dependendo da concentração dos COV) obtendo-se assim as concentrações médias nesse intervalo com uma taxa de amostragem variável com o tempo, tornando-se impraticável neste trabalho [32].

Os *canisters* para amostragem de COV (Figura 2.2 (b)) são normalmente feitos de aço inoxidável e eletropolido internamente garantindo assim a não reatividade no seu interior [26,

40]. São comercializados com uma capacidade entre 0.8 l e 6 l [40]. Este tipo de equipamento tem uma elevada resistência, que favorece a sua utilização em campo. Contudo, apresenta como principal desvantagem a necessidade das amostras serem analisadas com rapidez uma vez que na amostra, por estar nas condições que se encontravam na atmosfera, algumas das reações podem continuar a acontecer comprometendo a representabilidade da amostragem [40].

2.3.2. Métodos de análise de COV

A análise dos diferentes COV é realizada normalmente pela técnica da cromatografia gasosa com detetores acoplados. Para além da natureza dos compostos a serem analisados a seleção do detetor depende de características como a sensibilidade, limite de deteção, linearidade, reatividade, durabilidade, estabilidade e resistência face a mudanças de temperatura [41]. Os detetores mais utilizados são o detetor de ionização de chama (FID), fotoionização (PID), condutividade térmica (TCD), captura de eletrões (ECD) e espectrometria de massa (MS) [39]. A análise de COV na atmosfera é vulgarmente efetuada por cromatografia gasosa com detetor FID ou MS (GC/FID ou GC/MS) [26, 31-33].

Num GC/FID os vários componentes da amostra são separados ao longo da coluna, chegando ao detetor para diferentes tempos de retenção. No detetor, os componentes da amostra são ionizados em contacto com uma chama alimentada por hidrogénio e ar. Uma diferença de potencial criada entre o cátodo e o coletor anódico provoca a aceleração dos iões formados, criando-se uma corrente elétrica que constitui o sinal de registo. A resposta do FID é condicionada pelos caudais gasosos. Como grande parte dos detetores está dimensionada para caudais de hidrogénio e de gás de arrasto situados no intervalo 30-60 ml.min⁻¹ e caudais de ar na ordem dos 300-600 ml.min⁻¹, enquanto os caudais nas colunas GC oscilam entre 0.3 e 3 ml.min⁻¹, para compensar esta diferença adiciona-se ao efluente da coluna um gás de complemento, designado frequentemente como gás de *make-up*. Apesar de este poder ser o mesmo que o gás de arrasto, o azoto é o gás de *make-up* mais frequentemente utilizado.

O FID é um detetor destrutivo de ampla utilização devido à sua elevada sensibilidade e precisão, linearidade de resposta, estabilidade da linha de base, fiabilidade, rapidez de sinal e facilidade de operação. Contudo, apresenta também algumas limitações como por exemplo: a queima incompleta de solventes clorados que origina picos abruptos no detetor, obrigando à utilização de uma chama enriquecida em hidrogénio para minimizar esta instabilidade; a resposta do detetor é diminuída na presença de moléculas oxigenadas ou com enxofre; a identificação dos componentes baseia-se nos tempos de retenção [41].

Num GC/MS os componentes das amostras são convertidos em iões de maneira a poderem ser separados no analisador de massas. O detetor MS, associado a GC, permite identificar e determinar quantitativamente um número muito elevado e diversificado de compostos voláteis e semi-voláteis. Contudo, apresenta algumas desvantagens como o facto de o equipamento ser caro, de menor sensibilidade e ainda menos preciso [39].

Existem ainda outros métodos de análise utilizados na identificação e monitoramento *online* de COV como é o caso do FTIR (Espectroscopia de Infravermelho) e PTR-MS (Espectrometria de Massa de Reação de Transferência de Protão) que permitem a identificação com precisão de COV oxigenados e com um volume muito baixo, apresentando, contudo, um custo muito elevado de equipamento [39, 42].

2.4. Métodos de abate de COV

Existem vários sistemas concebidos para reduzir os poluentes atmosféricos, que dependem essencialmente da natureza do poluente, como por exemplo os sistemas baseados em adsorção física ou ainda métodos químicos como a degradação fotoquímica ou oxidativa.

A adsorção física é um processo seletivo, apropriado para a remoção de compostos gasosos com baixas concentrações, e envolve a remoção de um ou mais componentes da corrente de gás através da retenção dos mesmos na superfície de um sólido devido a interações moleculares [43]. Contudo, este processo apresenta um grande inconveniente pois é inevitável que os adsorventes acabem por ficar saturados com as moléculas adsorvidas e é necessária a sua regeneração provocando assim poluição secundária [44]. Os adsorventes mais utilizados a nível industrial são o carvão ativado, zeólitos e alguns polímeros. O carvão ativado é um dos adsorventes mais antigos e é muito utilizado devido à sua versatilidade, disponibilidade e baixo custo [43, 45]. Existem diversos adsorventes para o controlo de odores, focando-se na remoção do gás sulfídrico, e de COV [43].

Quanto à oxidação fotocatalítica o processo inicia-se quando um fóton com uma energia superior ao seu *band-gap* (diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC)) está em contato direto com um fotocatalisador, no qual um eletrão (e^-) é transferido do BV para o BC criando uma lacuna. Esta lacuna pode oxidar água adsorvida na superfície do catalisador formando-se espécies altamente reativas, como o radical hidroxilo (OH^\cdot), com capacidade para degradar diferentes microrganismos assim como poluentes inorgânicos e orgânicos [46, 47]. O método apresenta o inconveniente de ser necessária luz ultravioleta de

elevada energia o que acarreta elevados custos tornando-se assim impraticável em, por exemplo, ambientes domésticos comuns [44].

Geralmente os fotocatalisadores mais utilizados na fotocatalise heterogênea são óxidos de metais de transição, tais como TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , ZnS e CdS [48]. Entre estes, o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais utilizado devido às suas propriedades nomeadamente alta fotossensibilidade, baixa toxicidade, elevada estabilidade química e custo relativamente baixo [48-50]. Além disso, quando exposto à luz solar torna-se um poderoso oxidante decompondo substâncias prejudiciais, tais como micróbios, fungos e odores em dióxido de carbono, água e outras moléculas inócuas [51]. Existem estudos de purificação do ar TiO_2 para a degradação de óxidos de azoto (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV) [46].

Os catalisadores usados na oxidação de COV podem ser divididos em três classes principais: óxidos metálicos, simples ou mistos, metais nobres suportados e combinações de metais nobres/óxidos metálicos. Os mais utilizados são os metais nobres (platina, paládio, ródio) e óxidos de metais de transição (cobre, titânio, vanádio, cobalto, níquel, manganês) que são também, em geral, eficientes na oxidação do monóxido de carbono. Em geral, a atividade elevada exigida nos processos de oxidação requer metais que possam assumir mais que um estado de valência e, portanto, possam participar de reações redox. Desta forma, os óxidos de metais de transição são os mais ativos, sendo esta propriedade determinada pela configuração eletrônica do nível d do metal. As misturas de óxidos, em geral, exibem maior atividade e estabilidade que os óxidos simples [52].

Capítulo 3: Procedimento experimental

O presente capítulo tem como finalidade estudar os materiais híbridos orgânico-inorgânicos à base de celulose-sílica (HCS) com incorporação de fosfovanadomolibdatos e polioxotungstatos na oxidação de COV. Nos HCS com fosfovanadomolibdatos podem-se distinguir dois tipos de materiais utilizados neste trabalho: os “não utilizados” e os reutilizados. Os primeiros referem-se a materiais sintetizados (método sol-gel) e caracterizados no ano de 2011 [22], guardados num exsicador e nunca testados cataliticamente. Por sua vez, os reutilizados referem-se a HCS sintetizados e aplicados em testes catalíticos, nomeadamente na oxidação do monóxido de carbono e formaldeído, em 2009 [53].

Deste estudo faz ainda parte a síntese, caracterização e teste de catálise oxidativa de um novo HCS com um polioxotungstato à base de ruténio.

Apresentam-se ainda as técnicas de amostragem, os diferentes testes catalíticos realizados e o princípio de funcionamento do método de análise: cromatografia gasosa com deteção por ionização de chama (GC/FID).

3.1. *Materiais híbridos celulose-sílica incluindo POM*

3.1.1. Síntese de híbridos celulose-sílica pelo método sol-gel

Os HCS com fosfovanadomolibdatos, fornecidos prontos a usar, utilizados neste trabalho foram um híbrido de celulose-sílica com um grupo amino associado ($C_3H_6-NH_2$), denominado por branco, e dois híbridos de celulose-sílica com polioxometalatos nomeadamente $PMo_{11}V$ (HCS-V) e $PMo_{10}V_2$ (HCS- V_2).

Foram sintetizados, no âmbito deste trabalho, um HCS com polioxometalato à base de ruténio, nomeadamente $\alpha-SiW_9Ru_4$ (HCS-Ru), um HCS com um grupo amino associado (HCS- $C_3H_6-NH_2$) e um HCS com um grupo amino associado e com iodeto de potássio (KI).

A síntese de um HCS contendo POM começa com o intumescimento da pasta celulósica de forma a melhorar a acessibilidade da celulose. Assim, adicionou-se 1.5 g de pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* (fornecida pela empresa Portucel) rasgada em pedaços, a 150 ml de água destilada e deixou-se a agitar (com barra magnética) de um dia para o outro à temperatura ambiente ($\approx 20^\circ C$) e tapada com parafilm. Após desintegração da pasta, filtrou-se e lavou-se duas vezes com etanol (50 ml em cada lavagem), para remoção da água em excesso, usando um funil de buchner.

Em paralelo preparou-se uma mistura de 37.5 ml de tetraetoxissilano (TEOS), 1.55 ml de 3-aminopropiltrietoxissilano (APTS), precursores químicos de SiO_2 , e 20.5 ml de etanol como solvente. Adicionou-se à mistura 10.2 ml de água destilada contendo 70 μl de ácido nítrico concentrado, usado como catalisador ácido, sob agitação mecânica (200 rpm) num banho de água à temperatura ambiente ($\approx 20^\circ\text{C}$). Seguidamente, da forma mais rápida possível para não ocorrer precipitação, adicionou-se 800 μl de ácido nítrico concentrado e deixou-se a reagir por 40 minutos ocorrendo a reação de hidrólise (de acordo com a reação 1.3). Após este período aumentou-se a velocidade de agitação para 350 rpm e adicionou-se, lentamente e em porções de 250 μl , 3.5 ml de amónia até atingir um pH de 3 (confirmado por papel indicador de pH). Nesta etapa ocorre a formação da solução propriamente dita e o espessamento da mesma, não havendo formação de gel. A agitação foi reduzida para 200 rpm e deixou-se a solução a reagir por 10 minutos. Posteriormente adicionou-se a pasta intumescida, em pequenas porções, e deixou-se a reagir por mais 5 minutos. A esta mistura adicionou-se 101 mg de POM dissolvido em 1 ml de água destilada e deixou-se a reagir por 20 minutos. Por fim, filtrou-se o material resultante num filtro G3 e secou-se num exsiccador.

A síntese do $\text{HCS-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ (Tabela 3.2, Tubo F.1) foi semelhante exceto no passo correspondente à adição do POM, que não foi efetuado, deixando-se a pasta a reagir por um período adicional de 20 minutos.

O material $\text{HCS-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ com KI (Tabela 3.2, Tubo F.2) foi preparado segundo o procedimento de $\text{HCS-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ com a diferença no passo correspondente ao intumescimento da pasta. Mais concretamente adicionou-se 1.5 g de pasta a uma solução de 150 ml de água destilada e 0.1530 g de iodeto de potássio e colocou-se a mistura a agitar (com barra magnética) de um dia para o outro.

Na Tabela 3.1 apresentam-se o nome, marca e pureza dos reagentes utilizados no processo de síntese dos HCS.

Tabela 3.1: Reagentes químicos utilizados e respetivas marca e pureza.

Composto	Marca	Pureza (%)
Etanol	Panreac	99.5%
TEOS	Acros Organics	98%
APTS	Fluka	95%
Ácido Nítrico	J.T. Baker	65%
Amónia	Riedel-deHaën	2.5%
Iodeto de Potássio	Riedel-deHaën	99.5 %

3.1.2. Preparação dos tubos para os testes catalíticos

Os HCS “não utilizados” e os HCS recém-sintetizados, cerca de 200 a 300 mg (± 0.1 mg), foram introduzidos em tubos de *Teflon* com um diâmetro interno de 4.0 mm, formando uma altura do leito catalítico (L) entre 10.0 e 13.0 cm. Nas extremidades dos tubos colocou-se lã de vidro para conter o leito. Posteriormente vedaram-se os tubos com parafilm e guardaram-se num frasco contendo sílica-gel de modo a evitar contaminação. Na Figura 3.1 mostra-se um conjunto de tubos com os catalisadores e o branco utilizados podendo observar-se desde já as diferenças de cor.



Figura 3.1: Híbridos de celulose-sílica com (a) grupo amino associado, (b) PMo_{11}V , (c) $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ e (d) $\alpha\text{-SiW}_9\text{Ru}_4$.

Na Tabela 3.2 apresentam-se as séries de tubos preparados para os diferentes testes catalíticos e respetiva massa de catalisador/branco. As séries A, B e C representam tubos preparados em triplicado com os materiais $\text{HCS-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, HCS-V e HCS-V_2 sintetizados em 2011 e não utilizados em testes catalíticos. A série D corresponde ao mesmo tipo de materiais mas são tubos já utilizados anteriormente na oxidação de monóxido de carbono e formaldeído [53]. A série F corresponde aos materiais sintetizados no presente trabalho de acordo com o procedimento descrito em 3.1.1. A série E não é mais do que um duplicado do HCS-V das séries A, B e C.

Tabela 3.2: Séries de tubos utilizados nos diferentes testes catalíticos.

Série	Tubo	Material	Síntese	m _{enchimento} (g)
A	A.1	HCS-V ₂	2011	0.2503
	A.2	HCS-V		0.2270
	A.3	HCS-C ₃ H ₆ -NH ₂		0.2869
B	B.1	HCS-V ₂	2011	0.3196
	B.2	HCS-V		0.3259
	B.3	HCS-C ₃ H ₆ -NH ₂		0.2869
C	C.1	HCS-V ₂	2011	0.2424
	C.2	HCS-V		0.3222
	C.3	HCS-C ₃ H ₆ -NH ₂		0.2869
D ¹	D.1	HCS-V ₂	2009	-
	D.2	HCS-V		-
	D.3	HCS-C ₃ H ₆ -NH ₂		-
E	E.1	HCS-V	2011	0.2854
	E.2	HCS-V		0.2886
F	F.1	HCS-C ₃ H ₆ -NH ₂	2013 ²	0.2510
	F.2	HCS-C ₃ H ₆ -NH ₂ com KI		0.2023
	F.3	HCS- Ru		0.1950

3.1.3. Caracterização dos híbridos de celulose-sílica

Os materiais recém-sintetizados (HCS-Ru, HCS-C₃H₆-NH₂, HCS-C₃H₆-NH₂ com KI) foram caracterizados, química e estruturalmente, por análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (XRD), análise elementar, espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e por espectroscopia (UV-Vis) de refletância difusa.

Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrómetro *Mattson 7000* com Transformadas de Fourier (FTIR) em modo de transmitância, numa escala de frequências em cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 128 scans. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilha de KBr.

As análises por difração de raios-X, realizadas para determinar o grau de cristalinidade das amostras, foram efetuadas num difractor *Philipps X'Pert* com radiação Co- α ($\lambda=1.79$ Å), com uma velocidade de varrimento de 0.05%/scan e 2 θ na gama 4-40°, sob a forma de pastilha.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada num equipamento *Shimadzu TGA-50* com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min entre 20-800°C sob atmosfera N₂. Pesaram-se 8.604 mg, 8.933 mg e 9.537 mg de HCS-C₃H₆-NH₂, HCS- α -SiW₉Ru₄ e HCS-C₃H₆-NH₂ com KI, respetivamente, aqueceu-se até 800°C e depois arrefeceu-se até 20°C com uma velocidade de arrefecimento de 5°C/min.

¹ HCS reutilizados fornecidos já em tubos de *Teflon*.

² Materiais sintetizados no presente trabalho segundo o procedimento descrito em 3.1.1.

De modo a ser possível identificar a quantidade de Ru e W presente no HCS-Ru, o material foi digerido numa mistura de $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e posteriormente sujeito a espectrometria de ICP-MS.

Os espectros de refletância difusa foram registados num espectrofotómetro de UV-Visível *Jasco V-560*, usando como referência uma pastilha de sulfato de bário. Os registos foram efetuados com uma fenda de 2 nm em valores de absorvência e numa escala de comprimento de onda entre 200 e 850 nm.

3.2. Amostragem de ar contendo COV

Para o estudo da atividade catalítica no abatimento de COV pode utilizar-se garrafas com misturas gasosas calibradas, contendo um determinado número de compostos de concentração conhecida (mistura de gás sintética). Contudo, o número de compostos é bastante reduzido comparativamente à composição de COV na atmosfera. Além disso, para além de serem extremamente caras, estas misturas são preparadas em atmosfera de azoto e, por isso, não contêm oxigénio, ozono, radicais livres, etc, compostos que podem contribuir no mecanismo das reações de eliminação de COV. Assim, apesar da complexidade de análise de amostras reais, todo o procedimento experimental da oxidação de COV foi efetuado com ar atmosférico exterior, recolhido em tubos de adsorção pelo método de amostragem ativa (referida em 2.3.1).

3.2.1. Amostragem em tubo e teste catalítico

A montagem experimental para amostragem de ar, ilustrada na Figura 3.2, consiste de duas linhas a operar em paralelo diferindo apenas no tubo (3), que num caso contém o branco e no outro contém o catalisador. A existência das duas linhas torna-se necessária para fins de comparação de modo a ser possível determinar a eficiência do catalisador face ao branco. Além do tubo (3), cada uma das linhas contém um tubo (2) para absorção de água, um tubo (4) para adsorção de COV que é enviado para GC/FID após a amostragem, e ainda um medidor de caudal mássico (5), calibrado por um medidor de bolhas de sabão simples (Anexo A), e uma válvula de agulha (6). Estas linhas estão ligadas a uma mesma bomba de sucção (7) que impulsiona a entrada de ar diretamente da atmosfera (1) e a sua deslocação pelos tubos.

De notar-se que a utilização do tubo (2), um tubo de *Teflon* com K_2CO_3 para remover o vapor de água, é necessária porque o vapor de água poder interferir na amostragem e análise dos COV causando a diminuição de eficiência dos adsorventes e a alteração dos tempos de retenção dos compostos. Além disso, o vapor de água presente em grande quantidade pode também extinguir

a chama do detetor de ionização de chama do GC/FID. O K_2CO_3 foi utilizado em trabalhos anteriores sem apresentar quaisquer interferências [54].

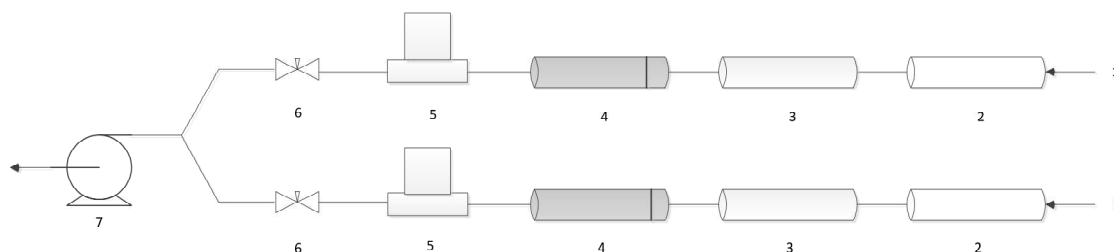


Figura 3.2: Representação esquemática do sistema de amostragem do ar exterior e adsorção de COV no tubo 4 (Legenda: 1- Entrada de ar; 2- Tubo com K_2CO_3 ; 3- Tubo com catalisador / branco; 4- Tubo adsorvente; 5- Medidor de caudal mássico; 6- Válvula de agulha; 7- Bomba de sucção).

3.2.2. Amostragem em saco e teste catalítico

Realizaram-se outros ensaios em que o ar atmosférico exterior foi recolhido para um saco de *Teflon* (1A) com uma capacidade de 25 litros (Figura 3.3 (a)) de modo a obter-se uma amostra de ar o mais semelhante possível para os ensaios com os dois catalisadores em estudo. Para o teste catalítico o ar do saco foi introduzido no tubo (4) como descrito anteriormente (Figura 3.3 (b)). O tempo de amostragem foi aproximadamente 20 minutos e o volume de ar amostrado cerca de 3 litros. De modo a serem obtidos resultados mais fiáveis o ar foi recolhido em dois sacos e foram realizadas duas réplicas com cada catalisador com cada saco (isto é, um total de quatro ensaios por catalisador).

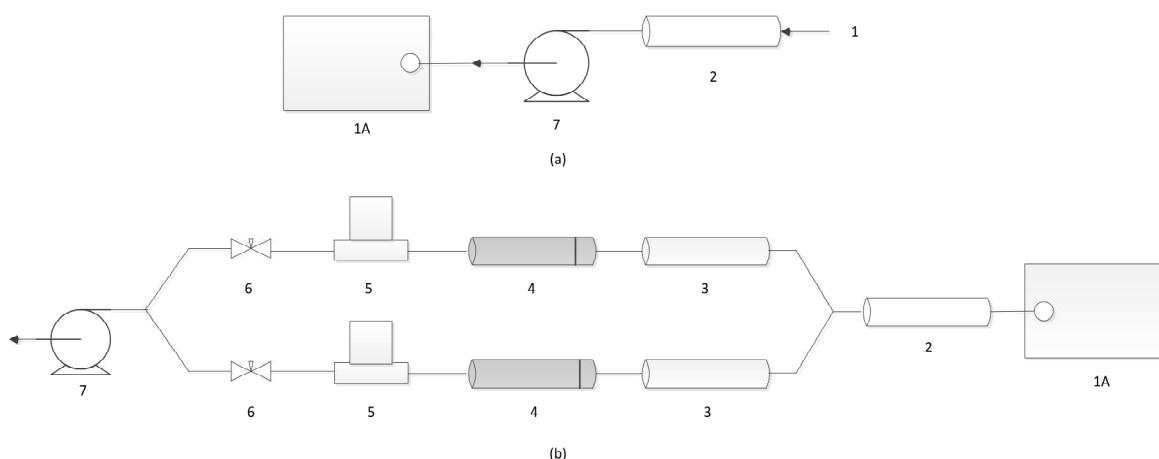


Figura 3.3: Representação esquemática do sistema de amostragem de ar para o saco de *Teflon* (a) e do saco de *Teflon* para os tubos adsorventes (b) (Legenda: 1A-Saco de *Teflon* de 25 litros; para os restantes ver Figura 3.2).

Os tubos adsorventes utilizados neste trabalho são tubos de aço inox contendo duas camadas de resinas porosas: Carbopack-B, para adsorção dos COV mais leves (C_5 - C_{12}), e Carbopack-C, para adsorção de COV mais pesados (C_{12} - C_{20}). Entre as resinas e nas extremidades do tubo adsorvente, existe uma rede em aço inox e lã de vidro, como se pode visualizar na Figura 3.4. De salientar a existência de um risco exterior numa das extremidades do tubo (do lado em que existe a resina Carbopack-C), de modo a identificar o sentido pela qual deve ser feita a amostragem, no sentido indicado pela Figura 3.4, e a regeneração, no sentido inverso.

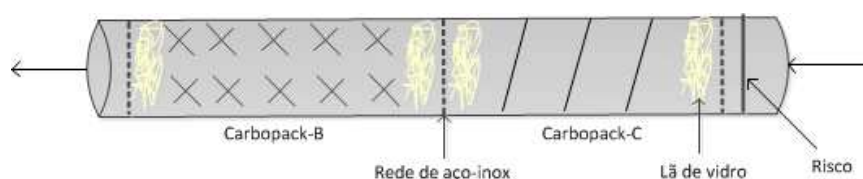


Figura 3.4: Representação esquemática dos componentes do tubo de adsorção e sentido de amostragem.

3.3. Princípio de funcionamento do método analítico utilizado

Os COV recolhidos nos tubos adsorventes (Figura 3.2 e Figura 3.3) foram analisados num sistema constituído por um injetor de dessorção térmica da marca DANI (modelo *Master Thermal Desorber*) acoplado em série com um cromatógrafo gasoso *Thermo Scientific* (modelo trace GC ULTRA) equipado com um detetor de ionização de chama (FID), como se mostra na Figura 3.5.

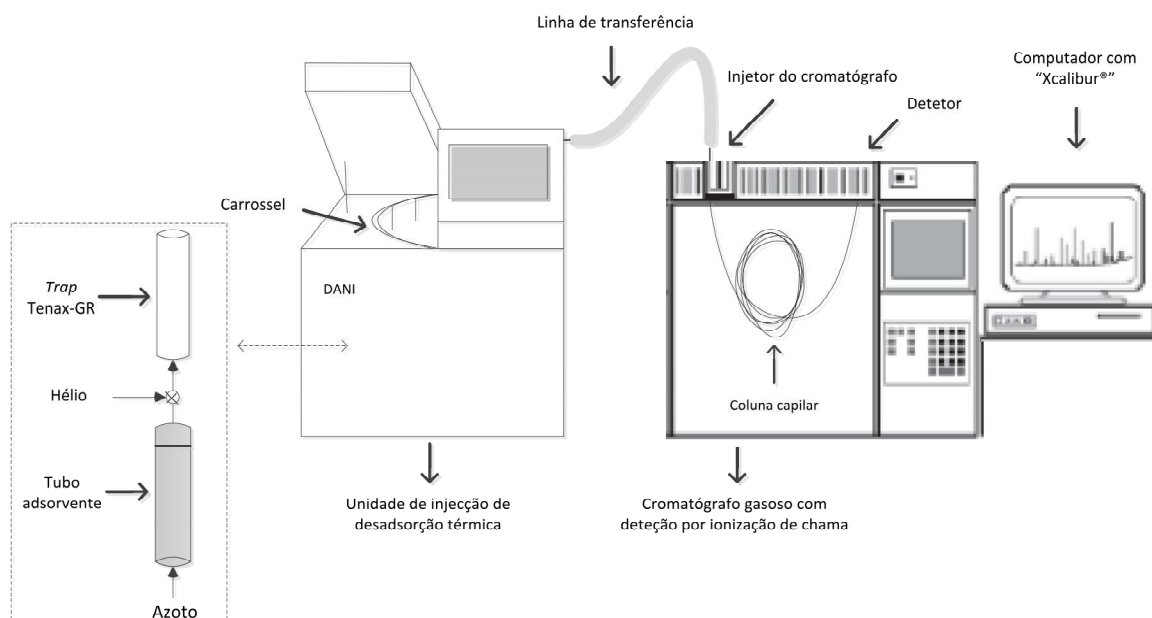


Figura 3.5: Representação esquemática do injetor de dessorção térmica e do cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama utilizados.

Neste sistema (Figura 3.5) podem-se identificar três etapas essenciais na análise das amostras contendo COV:

- Dessorção térmica do tubo amostrado: o tubo adsorvente é introduzido no carrossel do injetor DANI e a temperatura é aumentada para 370°C durante 15 minutos. Nesta fase os COV contidos no adsorvente são arrastados por uma corrente de azoto para um *trap* de quartzo contendo Tenax-GR arrefecido a uma temperatura de -30°C, onde são pré-concentrados;
- Dessorção do *trap* e injeção dos compostos na coluna cromatográfica: o *trap* de quartzo com Tenax-GR, contendo os COV é rapidamente aquecido até uma temperatura de 290°C durante 3 minutos e os COV são transportados através da linha de transferência, aquecida a 250°C, pelo gás de arrasto (hélio) para o injetor com divisão da amostra *split/splitless* conectado à coluna capilar;
- Análise: nesta fase dá-se a análise propriamente dita onde, inicialmente, os COV são arrastados ao longo da coluna capilar sendo separados de acordo com a sua volatilidade e afinidade com a fase estacionária. Para além da volatilidade deve-se ter em conta a temperatura do forno a qual ajuda também a separação dos COV. À saída da coluna os compostos são detetados no FID e o sinal de registo adquirido pelo programa informativo Xcalibur® (*Xcalibur 2.0.7 Copyright © Thermo Fisher Scientific Inc., 1998-2007*) para posterior análise dos dados.

Programa de temperatura do forno

O controlo e programação da temperatura do forno é um fator decisivo para uma análise GC eficiente e reprodutível. Certas condições proporcionam melhor separação dos compostos mas o tempo de análise é demasiado extenso e por isso limitador da quantidade de amostras a analisar. Por outro lado, análises demasiado curtas apresentam má separação dos compostos. O programa de temperatura usado neste trabalho, resultante de um estudo para otimização das condições de análise de COV em ar poluído [55], é formado por rampas e patamares de aquecimento com um compromisso entre o tempo de análise e a resolução dos picos. Mais concretamente a temperatura inicial de 50°C é mantida durante 5 minutos, seguindo-se a primeira e segunda rampa de aquecimento atingindo as temperaturas de 180°C e 295°C com uma velocidade de 4.0°C.min⁻¹ e 25.0°C.min⁻¹, respetivamente. Após ser atingida a temperatura de 295°C esta é mantida durante um período de 5 minutos. Na Tabela 3.3 estão registadas de forma mais detalhada as condições operacionais da técnica utilizada na análise das amostras.

Tabela 3.3: Condições operacionais da técnica de análise de COV [55].

Injetor DANI	Dessorção do tubo	
	Tempo	15 min
	Temperatura do tubo	370°C
	Temperatura do <i>trap</i>	-30°C
	Dessorção do <i>trap</i>	
	Tempo	3 min
	Temperatura	290°C
	Linha de transferência	
Injetor do cromatógrafo	Temperatura	250°C
	Modo <i>split</i>	
	Caudal	10 ml.min ⁻¹
	Razão	1:33
Coluna cromatográfica	Temperatura	240°C
	TRB-1MS 50mx0.20mmx0.50µm	
	Gás de arrasto	Hélio
FID	Caudal	0.3-1 ml.min ⁻¹
	Temperatura do detetor	300°C
	Gases do FID	
	Caudal de H ₂	35 ml.min ⁻¹
	Caudal de Ar K	350 ml.min ⁻¹
	Caudal de N ₂	30 ml.min ⁻¹

Regeneração dos tubos adsorventes

Os tubos adsorventes foram regenerados, antes de cada utilização, na unidade de injeção DANI, pela passagem de uma corrente de azoto puro (garrafas N50 fornecidas por Ar Líquido com 99.999% de pureza) com caudal de 10 ml.min⁻¹ durante 30 minutos, a uma temperatura de 370°C. Após regeneração os tubos são guardados num frasco de vidro contendo sílica-gel e colocados no congelador até nova utilização.

Calibração do sistema

O sistema analítico foi calibrado através da injeção de soluções padrão de hidrocarbonetos líquidos (Tabela 3.4), em metanol com concentração bem conhecida. Para remover o solvente dos padrões utilizados fez-se passar uma corrente de azoto durante aproximadamente 3 minutos até

a evaporação do metanol e a adsorção dos compostos em adsorvente. Na preparação dos padrões mistos para a calibração utilizaram-se apenas compostos com pureza superior a 98% da marca *Sigma-Aldrich*.

A calibração permite a identificação dos picos dos cromatogramas, pela comparação dos tempos de retenção (TR) obtidos na análise das amostras e dos padrões, e a determinação do fator de resposta (FR_i) para o cálculo das concentrações. Além disso, permite a obtenção da precisão e limite de detecção do método analítico. Neste trabalho obteve-se uma precisão de 7% e um limite de detecção, que varia de composto para composto, de 0.04 a 0.74 µg.m⁻³.

Na Tabela 3.4 encontram-se registados os TR e os FR_i dos COV que serão alvo de estudo.

Tabela 3.4: Tempos de retenção e fatores de resposta dos COV em estudo [55].

		TR (min)	FR _i (área.µg ⁻¹)
Alcanos	<i>n</i> -Heptano	14.55	26671
	Octano	18.77	17469
	Nonano	23.22	24853
	<i>n</i> -Decano	27.61	30541
Alcenos	α-Pineno	25.03	38374
	β-Pineno	26.88	31820
	3-Careno	28.20	33477
	Limoneno	28.87	26549
	Eucaliptol	28.96	29497
Aromáticos	Benzeno	12.96	27556
	Tolueno	17.09	33577
	Etilbenzeno	21.30	30640
	<i>m,p</i> -Xileno	21.67	30308
	Estireno	22.51	30931
	<i>o</i> -Xileno	22.74	32238
	1,3,5-Trimetilbenzeno	26.06	31015
	<i>tert</i> -Butilbenzeno	27.17	31944
	<i>sec</i> -Butilbenzeno	27.96	31731
	4-Metilbenzaldeído	29.81	24167
	Naftaleno	35.01	35598
	1,2,3-Triclorobenzeno	36.01	15419
	4-Metilciclohexanol	24.75	22057
Álcoois	Octanol	29.86	22783

Estudos de repetibilidade

A repetibilidade de uma medição refere-se à variação na repetição de várias medições feitas sobre o mesmo assunto em condições idênticas. Isto significa que as medições são feitas pelo mesmo aparelho ou método e o mesmo operador [56]. A repetibilidade do método analítico utilizado foi determinada através do cálculo da percentagem do desvio padrão em relação à média com a utilização dos quatro cromatogramas correspondentes ao branco do ensaio utilizando um saco. A percentagem obtida varia de composto para composto e encontra-se na gama entre 7.84% e 23.1% (Anexo B).

Cálculo da concentração dos COV

A atividade catalítica para oxidação de COV foi avaliada por comparação da concentração dos compostos retidos nos tubos adsorventes dispostos em paralelo na linha com e sem catalisador (branco), após passagem do ar atmosférico, de acordo com o procedimento descrito em 3.2.

Mais especificamente, a concentração de um composto i (C_i) é obtida pelo quociente entre a massa do composto i (m_i) recolhida no tubo adsorvente e o volume amostrado (V) de ar atmosférico:

$$C_i = \frac{m_i}{V} \quad (3.1)$$

Por sua vez, a massa injetada do composto i (m_i) é determinada pela equação (3.2):

$$m_i = \frac{A}{FR_i} \quad (3.2)$$

onde FR_i representa o fator de resposta individual do composto i , obtido por calibração do sistema, e A corresponde à área do pico cromatográfico.

O volume amostrado do composto i está relacionado com o caudal (Q) e o tempo de amostragem (t) pelo que a concentração de um composto i é obtida por:

$$C_i = \frac{A}{Q \times t \times FR_i} \quad (3.3)$$

A percentagem de diminuição da concentração do composto i é obtida por comparação dos resultados obtidos com a utilização do branco ($C_{i,br}$) e do catalisador ($C_{i,cat}$) de acordo com a equação (3.4):

$$\Delta C_i(\%) = \left[1 - \frac{C_{i,cat}}{C_{i,br}} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

É importante referir que antes de cada ciclo de análises cromatográficas foi efetuado o branco do sistema analítico e o branco do tubo adsorvente regenerado para identificar os picos característicos do sistema e do tubo, para não serem tomados como compostos e causar dúvidas na análise dos cromatogramas das várias amostragens. Na Figura 3.6 apresenta-se o exemplo de um cromatograma referente ao branco de um tubo regenerado, onde são bem visíveis picos a 19.57 e 40.28 min.

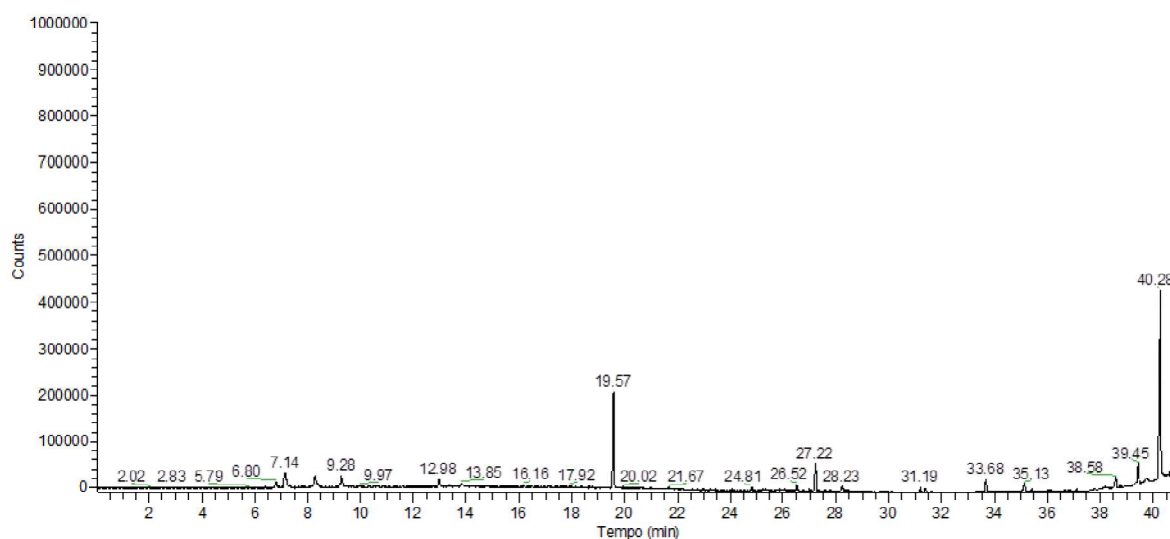


Figura 3.6: Cromatograma referente ao branco do tubo regenerado.

3.4. Realização dos testes da atividade catalítica dos HCS com POM

Para avaliar a atividade dos catalisadores em estudo foram realizadas várias experiências com amostragem de ar atmosférico, entre Outubro de 2012 e Maio de 2013. Os dias das amostragens foram selecionados em função das condições climáticas uma vez que se pretendiam dias solarengos e sem vento, ou com vento fraco, de modo a evitar humidade elevada (que provoca a diminuição de eficiência dos adsorventes) e para ter um bom controlo do caudal de amostragem.

Além disso, optou-se por realizar as amostragens à tarde devido à maior ocorrência de reações fotoquímicas neste período, que promovem a formação de espécies reativas (radicais) que favorecem a oxidação dos COV. As amostragens foram realizadas, seguindo o procedimento descrito em 3.2, no telhado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da UA uma vez que apresenta condições favoráveis no que respeita à ausência de interferências de compostos oriundos do laboratório ou de emissões automóveis. Contudo, quando o vento não o permitia as amostragens foram realizadas a partir da janela do laboratório.

Na Tabela 3.5 apresentam-se os parâmetros utilizados nas amostragens para avaliação da atividade oxidativa do HCS-V, HCS-V₂ e HCS-Ru, bem como a respetiva identificação da série de tubos (Tabela 3.2), o método de amostragem utilizado e ainda as condições atmosféricas.

Apresentam-se as condições usadas nos ensaios preliminares do estudo do efeito do ozono na oxidação de COV com HCS-V (7ª amostragem), na qual numa das linhas colocou-se o catalisador em série com o branco e na outra o catalisador em série com o HCS-C₃H₆-NH₂ com KI, cuja função consistia na absorção do ozono eventualmente presente no ar amostrado.

Foram ainda realizados ensaios para os dois catalisadores em estudo (HCS-V, HCS-V₂) de acordo com o procedimento referido no tópico 3.2.2 (3ª amostragem). No total foram amostrados dois sacos e com cada saco foram realizados quatro ensaios (duas réplicas para cada um dos catalisadores). Registe-se que a recolha de ar para o 1º saco ocorreu por volta das 14 horas e para o 2º saco depois das 16 horas e os catalisadores não tinham sido regenerados após utilização com o 1º saco.

Tabela 3.5: Apresentação das diferentes amostragens de ar na avaliação da atividade oxidativa do HCS-V, HCS-V₂ e HCS-Ru.

Nº e data de amostragem		Parâmetros	Branco	HCS-V ₂	Branco	HCS-V	Série ³		Amostragem	Hora/Condições
1ª (31/10/12)		t _{amostragem} (min)	43		46		A		Direta	16h-18h/Sol; Vento fraco; Pouca humidade
		V _{amostrado} (ml)	7258	6962	7567	7783				
2ª (04/02/13)		t _{amostragem} (min)	44		42		A		Direta: 1ª réplica	15h-19h/Sol; Vento forte
		V _{amostrado} (ml)	7610	7363	7097	6518				
		t _{amostragem} (min)	42		40				Direta: 2ª réplica	15h-19h/Sol; Vento forte
		V _{amostrado} (ml)	6939	6368	6241	6045				
3ª (01/03/13)		t _{amostragem} (min)	25		25		B		1º Saco: 1ª réplica	15h-16h/ Sol mas dia propício a chuva
		V _{amostrado} (ml)	3705	3800	3705	3800				
		t _{amostragem} (min)	20		20				1º Saco: 2ª réplica; 2º saco	16h30-19h/ Sol mas dia propício a chuva
		V _{amostrado} (ml)	2964	3040	2964	3040				
4ª (23/04/13)		t _{amostragem} (min)	40		40		C		Direta	14h-16h/Sol; vento fraco
		V _{amostrado} (ml)	6074	5975	6074	5962				
5ª (13/05/13)		t _{amostragem} (min)	40		40		D		Direta	15h-17h/Sol forte; vento fraco
		V _{amostrado} (ml)	5347	5311	5292	5202				
6ª (13/05/13)		t _{amostragem} (min)	55		50		D		Direta	17h-19h/No laboratório (aumento do vento)
		V _{amostrado} (ml)	4572	4662	4071	4269				
7ª (14/05/13)	8ª (14/05/13)		Branco	Branco KI	Branco	HCS-Ru	Série		Amostragem	Hora/Condições
		t _{amostragem} (min)	55		55		E	F	Direta	14h-16h/Sol forte; Vento fraco
		V _{amostrado} (ml)	5647	5711	5599	5690				

³ Séries dos tubos utilizados nos diferentes testes catalíticos descritas na Tabela 3.2.

Capítulo 4: Caracterização dos HCS

Tal como referido no capítulo 3, os materiais sintetizados neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (XDR), refletância difusa UV-Vis e análise elementar.

Nos espectros de infravermelho dos materiais sintetizados (HCS-C₃H₆-NH₂ e HCS-Ru) e da pasta celulósica inicial (Figura 4.1) é possível observar uma banda larga centrada a aproximadamente 3400 cm⁻¹, atribuída à elongação linear da ligação O-H dos grupos silanol e da água, e um pico a aproximadamente 1640 cm⁻¹ associado a uma deformação, δ (OH), que confirmam a presença de água. Existe ainda uma banda a aproximadamente 2900 cm⁻¹ atribuída à vibração de flexão das ligações C-H da celulose. Nos híbridos observam-se duas bandas características da sílica, a cerca de 460 cm⁻¹ e 795 cm⁻¹, atribuídas a torção (δ) e elongação linear simétrica (ν_s) dos átomos intertetraédricos na estrutura da sílica. A banda, devida à elongação linear assimétrica (ν_{as}) de Si-O-Si, que deveria ser observada nos híbridos com sílica a 1080 cm⁻¹ encontra-se sobreposta com a banda larga referente à deformação da ligação O-H dos álcoois primários e secundários da celulose (1000-1150 cm⁻¹).

Além disso, para os HCS é visível uma banda a 1385 cm⁻¹ que corresponde a aniões nitrato e que não é significativa no espectro da pasta celulósica inicial, uma vez que estes surgem aquando da síntese dos híbridos pelo método sol-gel [22].

Devido à baixa quantidade de polioxometalato (<2%), não se detetaram bandas características deste componente para o híbrido HCS-Ru.

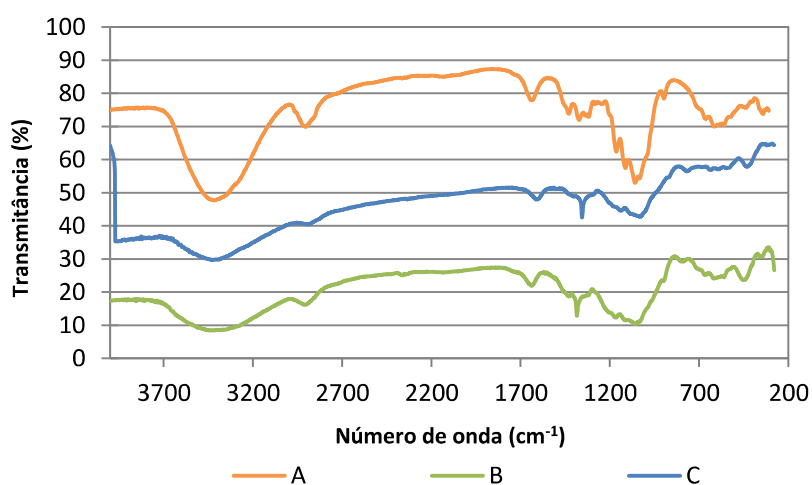


Figura 4.1: Espectros de FTIR da pasta celulósica inicial (A), HCS-C₃H₆-NH₂ (B) e HCS-Ru (C).

A estabilidade térmica dos HCS sintetizados e da pasta celulósica inicial foi avaliada por análise termogravimétrica. Relativamente aos materiais HCS-C₃H₆-NH₂ e HCS-Ru, na Figura 4.2 é possível observar três estágios de perda de massa: o primeiro (I), até aproximadamente 100°C, pode ser atribuído à perda de moléculas de água de hidratação; o segundo (II), entre 160°C a 200°C, é devido à decomposição dos grupos propilamina protonados e aniões nitrato (não é observado na pasta celulósica inicial devido a não haver a presença de APTS); e o terceiro (III), com início a temperaturas mais elevadas (aproximadamente 300°C) está associado à degradação térmica da fração orgânica. Relativamente a este último estágio é possível verificar que, comparativamente com a pasta celulósica inicial há um ligeiro aumento da estabilidade térmica da celulose no híbrido com ruténio.

Ainda se pode verificar que a perda de massa final dos materiais híbridos é semelhante e aproximadamente igual a 70%, confirmando assim a presença de compostos inorgânicos de silício nos híbridos (aproximadamente 30%).

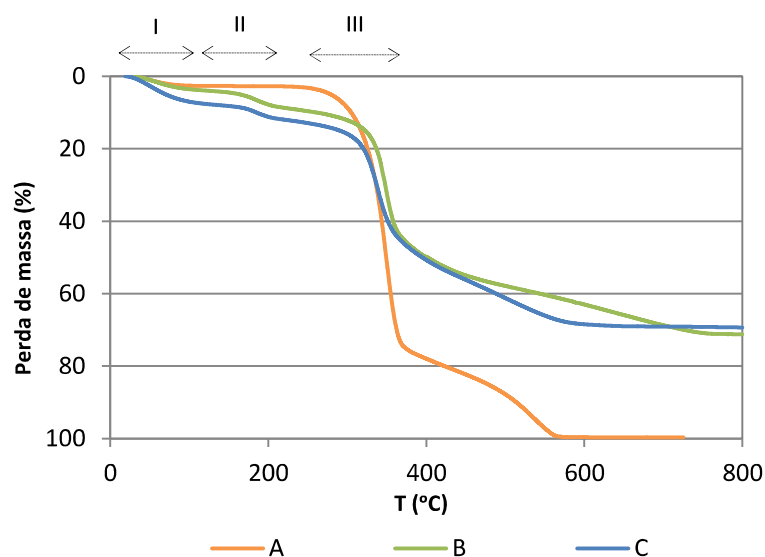


Figura 4.2: Termograma da pasta celulósica inicial (A), HCS-C₃H₆-NH₂ (B) e HCS-Ru (C).

Pela análise do difratograma de raios-X (Figura 4.3) observa-se uma aparente diminuição da cristalinidade dos HCS em estudo, em relação à pasta inicial, para 2 θ entre 15 e 30, onde se localizam os picos característicos da celulose. Uma vez que a sílica é de natureza amorfa, então a baixa cristalinidade observada para os híbridos é assim justificada [22].

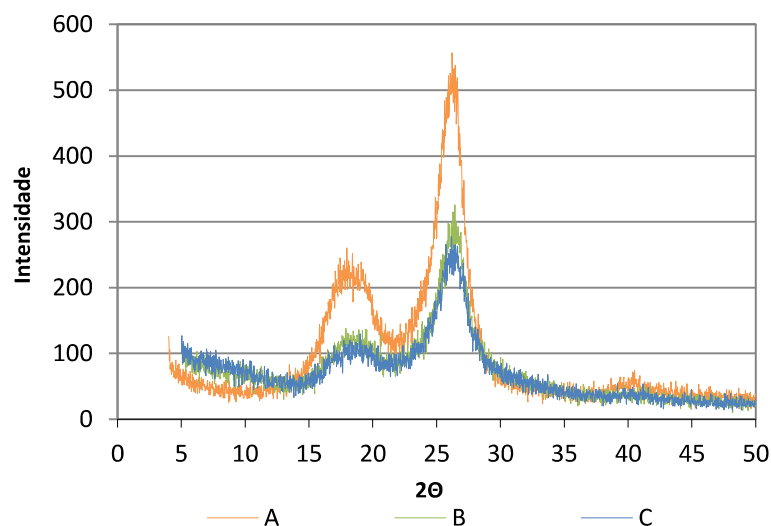


Figura 4.3: Difratogramas de raios-X da pasta celulósica inicial (A), HCS-C₃H₆-NH₂ (B) e HCS-Ru (C).

Pela análise dos espectros de refletância difusa (Figura 4.4) é possível observar que o material HCS-C₃H₆-NH₂ e a pasta celulósica inicial, sem a adição do polioxometalato, não absorvem na região visível (400-800 nm) o que é coerente com a cor branca dos materiais. No entanto, observando o espectro correspondente ao material HCS-Ru verifica-se que este absorve significativamente na região do visível obtendo-se uma banda com máximo a 470 nm, que confirma assim a presença do polioxometalato à base de rutênio. O espectro deste material apresenta ainda na região UV uma banda com máximo a 270 nm devida ao polioxometalato, com contribuição também de outros componentes como a celulose e a sílica modificada com propilamina. O material HCS-C₃H₆-NH₂ e a pasta celulósica inicial também contêm uma banda nesta região, centradas a 300 nm e 335 nm, respectivamente [57].

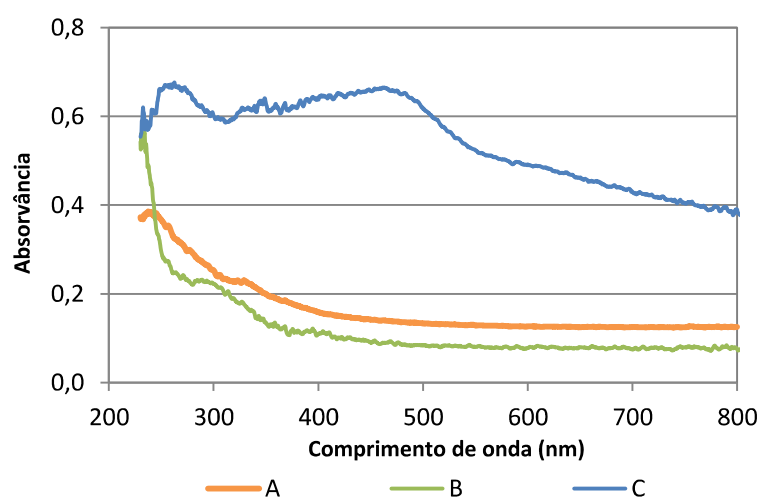


Figura 4.4: Espectros de refletância difusa da pasta celulósica inicial (A), HCS-C₃H₆-NH₂ (B) e HCS-Ru (C).

Estudos anteriores revelaram que o composto SiW_9Ru_4 tinha uma razão molar W/Ru entre 2.1 e 2.3, o que está de acordo com a presença de quatro átomos de Ru por uma unidade SiW_9 (W/Ru=2.25) [57]. Contudo, pela análise elementar do HCS-Ru sintetizado no âmbito deste trabalho obteve-se uma relação molar W/Ru de 3.1, ligeiramente superior ao esperado, que indica uma possível transformação de SiW_9Ru_4 a SiW_9Ru_3 com saída provável de um fragmento de RuCl_3 do polioxometalato para o meio reacional. Isto pode acontecer tendo que conta que o SiW_9Ru_3 está estruturalmente relacionado com o SiW_9Ru_4 . A percentagem mássica de polioxometalato no novo híbrido, determinada com base na análise elementar de W, é de 1.5%.

Capítulo 5: HCS contendo vanádio (HCS-V e HCS-V₂)

5.1. Resultados preliminares

Foi realizado um ensaio preliminar (1ª amostragem) com os catalisadores HCS-V e HCS-V₂, pertencentes à série A (Tabela 3.2), usando os parâmetros de amostragem (tempo de amostragem e volume de ar amostrado) descritos na Tabela 3.5.

Nas Figuras 5.1 e 5.2 apresentam-se os dois conjuntos de cromatogramas (representados na mesma escala) correspondentes ao teste sem e com catalisador HCS-V₂ e HCS-V, respectivamente.

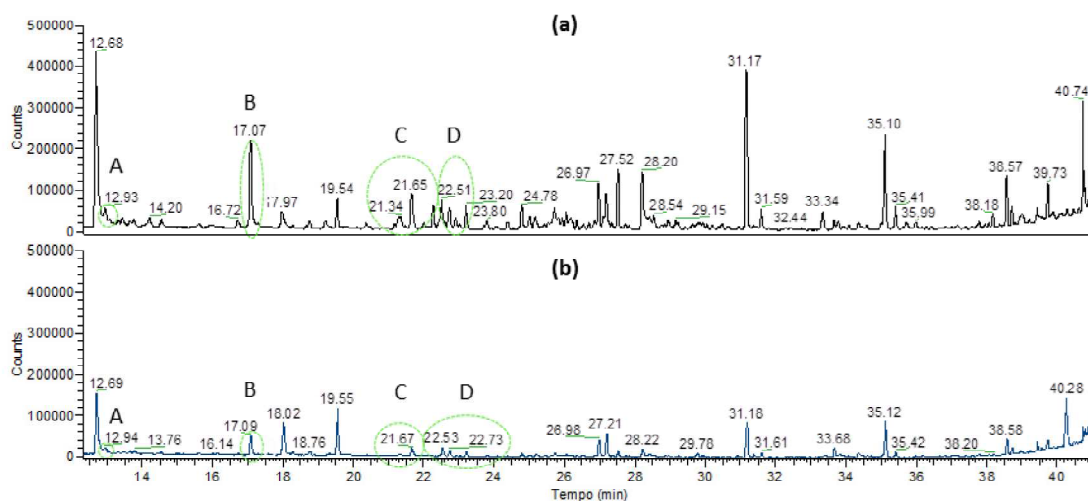


Figura 5.1: Cromatograma do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b) (1ª amostragem) (Legenda: A-Benzeno; B-Tolueno; C-Etilbenzeno e m,p-Xileno; D-Estireno e o-Xileno).

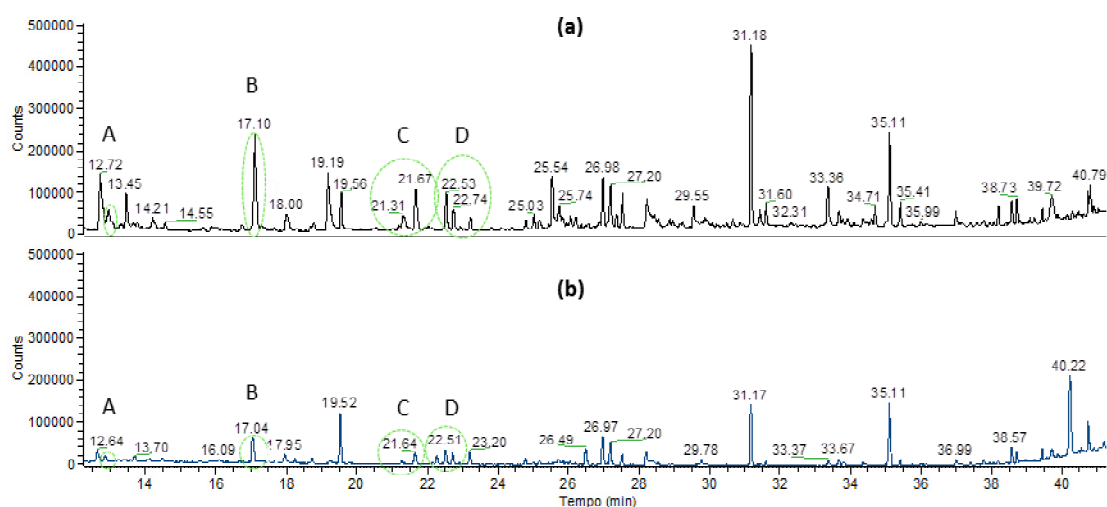


Figura 5.2: Cromatograma do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (1ª amostragem) (Legenda: ver Figura 5.1).

Analisando as Figuras 5.1 e 5.2 pode-se concluir que ambos os catalisadores apresentam atividade para a remoção de COV. A diminuição da intensidade (área) dos picos do cromatograma referente ao catalisador, face ao cromatograma do branco, é acompanhada pela mudança de cor dos materiais híbridos de partida. Mais concretamente, a cor amarela dos híbridos (Figura 5.3 (a) e Figura 5.3 (b)) alterou-se para a cor verde durante a amostragem (Figura 5.3 (c) e Figura 5.3 (d)), indicando assim a redução dos átomos de vanádio do POM ($V^V \rightarrow V^{IV}$) mediante a oxidação dos COV. É importante referir que o catalisador HCS-V apresentou uma mudança de cor mais notória (obteve-se um verde mais escuro).



Figura 5.3: Híbridos de celulose-sílica com $PMo_{11}V$ (a) e $PMo_{10}V_2$ (b) antes da oxidação e com $PMo_{11}V$ (c) $PMo_{10}V_2$ (d) após oxidação de COV.

Com base nos cromatogramas apresentados foram calculadas as percentagens de diminuição dos COV em estudo de forma a avaliar, em termos quantitativos, a eficácia dos catalisadores. Assim, na Tabela 5.1 encontram-se as concentrações dos compostos após passagem pelos brancos e catalisadores e ainda as respetivas percentagens de diminuição, calculadas de acordo com a equação (3.4).

Tabela 5.1: Concentração e percentagem de diminuição dos COV em estudo para cada um dos catalisadores utilizados (1ª amostragem).

Compostos		TR (min)	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)				Diminuição (%)	
			Branco	HCS-V ₂	Branco	HCS-V	HCS-V ₂	HCS-V
Alcanos	<i>n</i> -Heptano	14.55	0.55	0.15	0.26	0.21	72.9	19.6
	Octano	18.77	0.54	0.28	0.63	0.35	48.8	44.8
	Nonano	23.22	1.17	0.23	1.15	0.52	80.2	54.6
	<i>n</i> -Decano	27.61	2.22	0.22	1.27	0.34	90.1	73.0
Alcenos	α -Pineno	25.03	0.45	0.08	0.49	0.11	82.0	78.5
	β -Pineno	26.88	0.35	0.06	0.25	0.06	82.9	74.7
	3-Careno	28.20	3.13	0.40	1.43	0.54	87.2	62.4
	Limoneno	28.87	0.09	0.07	0.40	0.03	27.4	92.1
	Eucaliptol	28.96	0.38	0.04	0.35	0.07	89.6	80.0
Aromáticos	Benzeno	12.96	0.83	0.28	1.47	0.37	66.2	75.0
	Tolueno	17.09	3.96	0.75	4.67	0.99	81.0	78.9
	Etilbenzeno	21.30	0.56	0.11	1.01	0.18	80.3	82.2
	<i>m,p</i> -Xileno	21.67	2.06	0.43	3.59	0.53	78.9	85.1
	Estireno	22.51	1.29	0.49	1.24	0.52	62.1	57.9
	<i>o</i> -Xileno	22.74	0.84	0.27	0.89	0.41	67.8	53.5
	1,3,5-Trimetilbenzeno	26.06	0.48	0.09	0.40	0.09	81.0	77.6
	<i>tert</i> -Butilbenzeno	27.17	1.47	0.80	1.61	0.68	45.3	57.6
	4-Metilbenzaldeído	29.81	0.35	0.16	0.42	0.21	53.2	49.6
	Naftaleno	35.01	0.23	0.05	0.21	0.04	76.8	80.5
	1,2,3-Triclorobenzeno	36.01	0.50	0.11	0.38	0.16	77.9	58.4
Álcoois	4-Metilciclohexanol	24.75	1.27	0.20	0.65	0.27	83.9	58.8
	Octanol	29.86	0.30	0.02	0.52	0.09	93.1	82.5
Total ($\mu\text{g.m}^{-3}$)			23.0	5.31	23.3	6.78		
Consumo ($\mu\text{g.m}^{-3}$)			17.7		16.5		-	-
Consumo ($\mu\text{g.m}^{-3}/\text{g}_{\text{catalisador}}$)			70.7		72.7			

A análise geral dos resultados da Tabela 5.1 permite verificar que os compostos presentes na atmosfera em maior concentração foram: tolueno (TR=17.09 min), *m,p*-xileno (TR=21.67 min) e 3-careno (TR=28.20 min). Além destes, ainda que em menor concentração, salienta-se a presença de *n*-decano (TR=27.61 min), nonano (TR=23.22 min), estireno (TR=22.51 min) e *tert*-butilbenzeno (TR=27.17 min). Os hidrocarbonetos aromáticos como o tolueno e os xilenos estão associados às emissões automóveis, características de uma zona urbana, visto Aveiro encontrar-se localizada perto de várias vias rodoviárias com muito tráfego como a A1, A25 e N109. Além disso, a cidade insere-se numa área de grande atividade industrial com utilização intensiva de solventes, o que pode ter contribuído também para as elevadas concentrações do tolueno e *m,p*-xileno. Para além das fontes antropogénicas acima referidas, fontes biogénicas de COV também podem estar na origem da elevada concentração do 3-careno. Com efeito, apesar de a cidade não ter uma elevada área florestal, existem zonas próximas com eucaliptos e pinheiros, na qual o 3-careno poderia ter sido emitido e posteriormente transportado para a zona urbana pelas circulações atmosféricas.

A atividade catalítica dos dois catalisadores é idêntica (como se pode observar na Tabela 5.1) mas pode-se verificar que para o caso concreto dos alcanos o catalisador HCS-V é mais eficaz. Nos COV biogénicos, embora para o α -pineno (TR=25.03 min), β -pineno (TR=26.88 min) e eucaliptol (TR=28.96 min) as percentagens de diminuição sejam muito próximas, no caso do limoneno (TR=28.87 min) e do 3-careno o catalisador que apresenta maior percentagem de diminuição é o HCS-V e o HCS-V₂, respetivamente. Contudo, este facto não implica que os catalisadores sejam mais eficazes para o abatimento de cada um dos compostos pois a sua concentração no branco também é muito maior, colocando-se assim a hipótese de a atividade catalítica dos catalisadores estar relacionada com a concentração inicial dos compostos na amostra de ar. Este facto torna-se notório no caso do 4-metilciclohexanol (TR=24.75 min) que apresenta uma concentração duas vezes maior no branco correspondente ao HCS-V₂, do que no branco correspondente ao catalisador HCS-V, apresentando assim uma maior percentagem de diminuição. Esta ideia é importante pois efetivamente interessa que os catalisadores eliminem os compostos presentes em maiores concentrações. Quanto à família dos aromáticos, estes ensaios não são conclusivos, embora as percentagens de diminuição destes COV sejam próximas para os dois catalisadores. Outra ideia que é importante salientar é que, como esperado, compostos isómeros como o α -pineno e β -pineno apresentam percentagens de diminuição próximas entre si.

Analisando as Figuras 5.1 (a) e 5.2 (a), correspondentes aos dois cromatogramas obtidos para o branco, é possível analisar a repetibilidade do método utilizado. Para se compreender melhor no Anexo C (Figura C.1), representam-se os dois cromatogramas do branco no mesmo gráfico,

sendo possível visualizar algumas discrepâncias devido aos dois ensaios não terem sido realizados em simultâneo mas sim um posteriormente ao outro. Assim, é possível que entre a realização dos ensaios alguns compostos tenham aumentado ou diminuído de concentração, devido a processos meteorológicos e reações na atmosfera, que poderiam ter provocado o seu transporte e/ou transformação. Além disso, existem outros fatores como a fonte de emissão dos COV e a sua deposição que poderiam ter contribuído para esta diferença. Estes resultados motivaram a realização de ensaios com a amostragem de ar em saco (3ª amostragem).

Foram realizados novos ensaios para estudar a atividade catalítica dos materiais com maior detalhe (2ª amostragem), utilizando os mesmos tubos (série A) sem serem sujeitos a regeneração. Os parâmetros e as condições em que se realizaram as amostragens encontram-se na Tabela 3.5.

Os cromatogramas obtidos para os conjuntos branco/HCS-V₂ e branco/HCS-V, registados nas Figuras 5.4 e 5.5, respetivamente, permitem verificar que não houve diminuição significativa dos COV em estudo o que poderá dever-se ao facto de os materiais híbridos utilizados não terem sido sujeitos a regeneração após a primeira utilização. Neste aspecto ganha importância o método de síntese dos materiais (de acordo com o procedimento descrito em 3.1.1). O tempo de reação entre a pasta intumescida e a mistura reacional poderá não ter sido suficiente para uma boa adesão entre a pasta e a sílica, não permitindo assim a criação dos centros ativos essenciais para a ligação do POM, tornando o poder oxidativo dos materiais limitado. Além disso, considerando que a 1ª amostragem foi realizada em Outubro de 2012 e a 2ª em Fevereiro de 2013, a inércia dos catalisadores poderá estar associada às diferenças da composição do ar atmosférico, quer em termos de concentração de COV, quer em termos de teor de humidade e ozono.

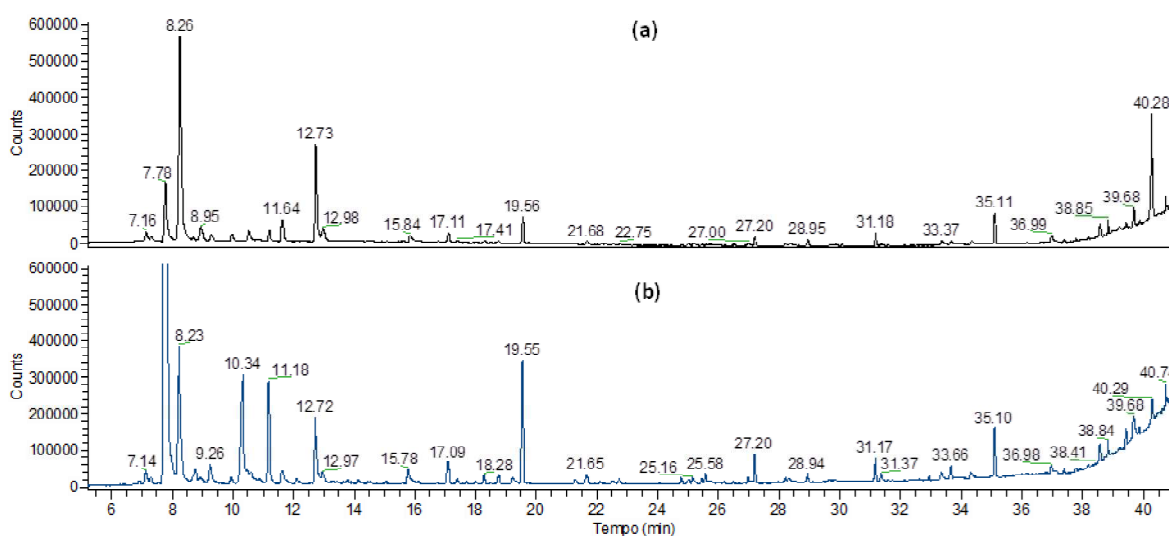


Figura 5.4: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b) (2ª amostragem).

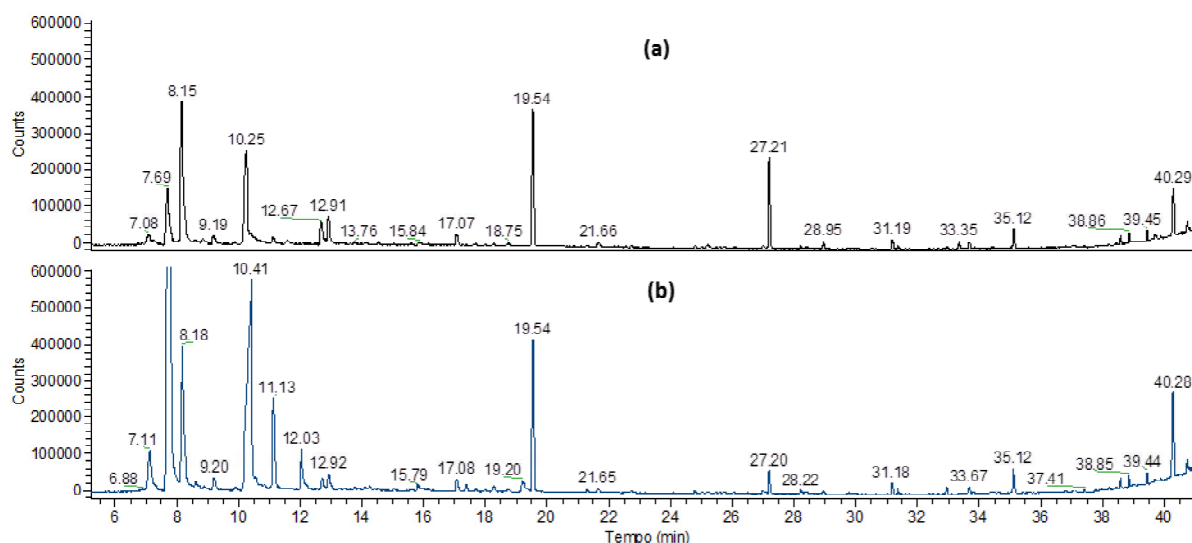


Figura 5.5: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (2ª amostragem).

Por outro lado, analisando as Figuras 5.4 (b) e 5.5 (b) pode-se verificar a presença de um pico de grande intensidade ($TR \approx 7.80$ min) e de outros dois picos ($TR \approx 10.34$ min e 11.18 min na Figura 5.4 (b); $TR \approx 10.41$ min e 11.13 min na Figura 5.5 (b)), ausentes nos cromatogramas do branco, que sugerem ter ocorrido oxidação de compostos não identificados no branco cuja decomposição lhes deu origem.

Finalmente, salienta-se que o caudal durante a amostragem foi bastante variável (devido à presença de vento, houve grande dificuldade no controlo do caudal) o que aliado à questão da área dos picos GC ser pequena (devido à baixa concentração dos COV), provoca incerteza quanto à concentração exata de COV devido à dificuldade da correta integração dos picos cromatográficos.

Foram realizadas duas réplicas de cada um dos catalisadores em estudo e visto os resultados da 2ª réplica não acrescentarem nada de novo, em termos do poder oxidativo dos catalisadores em estudo, são remetidos para anexo (Anexo C, Figuras C.2 e C.3).

5.2. Efeito de parâmetros influentes nos resultados

Após a confirmação da atividade catalítica dos HCS em estudo na degradação de COV, torna-se importante explorar o efeito de alguns parâmetros como: a composição de ar, o qual será estudada pela utilização de um saco na amostragem para uniformização da amostra de ar; a síntese do catalisador; a presença de água e de ozono.

O procedimento experimental adotado para uniformizar a composição da amostra a estudar consistiu em recolher o ar atmosférico para um saco de *Teflon* e, posteriormente realizar o teste

catalítico (como descrito em 3.2.2). Esta 3ª amostragem foi necessária não só para haver a possibilidade de testar os diferentes catalisadores exatamente com a mesma composição de ar, como também para evitar a influência do vento no caudal de amostragem (isto é, para tentar obter condições de amostragem mais estáveis).

Como referido anteriormente no capítulo 3 foram amostrados dois sacos, e com cada um foram realizados quatro ensaios, dois correspondentes ao catalisador HCS-V₂ e dois ao catalisador HCS-V (ver parâmetros e condições de amostragem na Tabela 3.5). Optou-se por realizar a experiência com catalisadores ainda não utilizados, constituintes da série B (Tabela 3.2) devido às dúvidas quanto ao procedimento de regeneração testado⁴.

Na Figura 5.6 encontram-se os cromatogramas do branco e do catalisador HCS-V, amostrados em paralelo a partir do 1º saco, correspondentes à 1ª réplica. Os cromatogramas referentes à 2ª réplica encontram-se em anexo (Anexo C, Figura C.4).

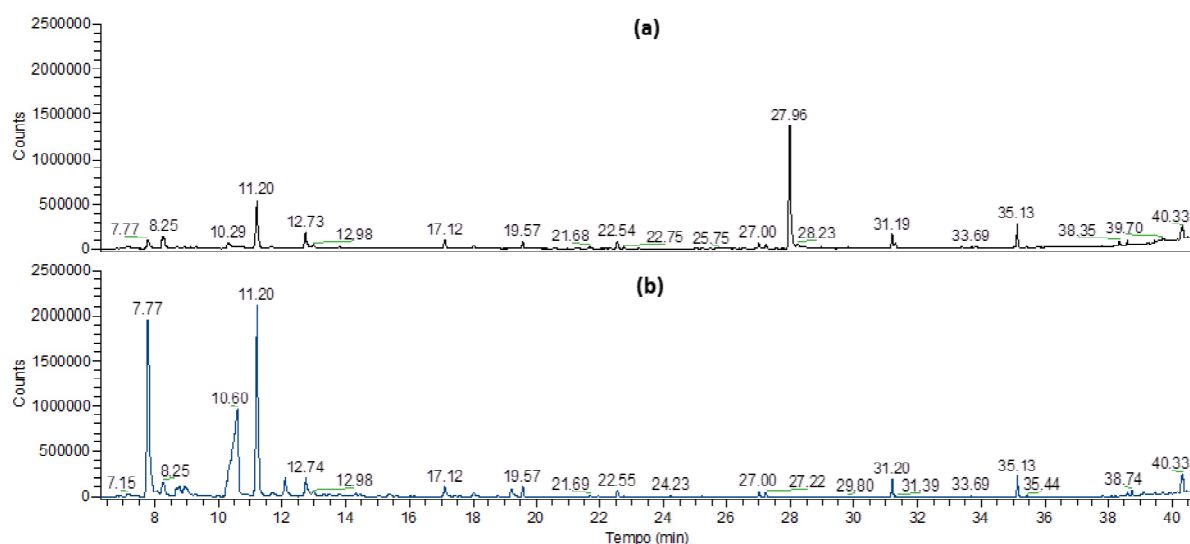


Figura 5.6: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (1ª réplica da 3ª amostragem).

Analisando a Figura 5.6 (análoga à Figura C.4 (a)) é nítida a existência de um pico (TR≈27.96 min) que corresponde ao *sec*-butilbenzeno, com uma concentração (Tabela 5.2) no ar atmosférico de 51.0 µg.m⁻³ e 74.6 µg.m⁻³ na amostragem da 1ª réplica e 2ª réplica, respetivamente. Perante uma concentração tão elevada o catalisador oxidou este composto, eliminando-o totalmente e

⁴ A regeneração dos tubos foi realizada com oxigénio puro durante aproximadamente 30 minutos com um caudal de 100 ml.min⁻¹. Contudo, aquando da regeneração não foi visível mudança de cor dos catalisadores, deixando assim a dúvida quanto à eficácia da mesma.

ainda conseguiu diminuir a concentração de mais três compostos, nomeadamente β -pineno (TR=26.88 min), 3-careno (TR=28.20 min) e etilbenzeno (TR=21.30 min). Deve notar-se que entre estes o 3-careno é o de maior concentração e diminuído em maior percentagem.

Ainda pela Tabela 5.2, pode-se verificar que a percentagem de diminuição dos COV na 2ª réplica, na qual as concentrações dos COV no branco são maiores, é inferior à da 1ª réplica. Este facto poderá dever-se essencialmente à diferença de concentração do *sec*-butilbenzeno, que sendo elevada impossibilita a oxidação dos restantes COV visto saturar o catalisador.

Tabela 5.2: Concentração e percentagem de diminuição dos COV para o HCS-V (3ª amostragem).

Compostos	TR (min)	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)				Diminuição (%)	
		1ª Réplica		2ª Réplica		1ª Réplica	2ª Réplica
		Branco	Catalisador	Branco	Catalisador		
β -Pineno	26.88	0.22	0.17	0.53	0.46	22.4	13.0
3-Careno	28.20	2.33	0.52	3.06	1.38	77.8	54.8
Etilbenzeno	21.30	0.43	0.27	0.56	0.41	38.1	27.0
<i>sec</i> -Butilbenzeno	27.96	51.0	0.00	74.6	0.00	100	100
Total ($\mu\text{g.m}^{-3}$)		54.0	0.96	78.8	2.25		
Consumo ($\mu\text{g.m}^{-3}$)		53.0		76.5		-	-
Consumo ($\mu\text{g.m}^{-3}/\text{g}_{\text{catalisador}}$)		162		235			

Na Figura 5.7 encontram-se os cromatogramas do branco e do catalisador HCS-V₂, amostrados em paralelo a partir do 1º saco, correspondentes à 1ª réplica. Os cromatogramas referentes à 2ª réplica encontram-se em anexo (Anexo C, Figura C.5).

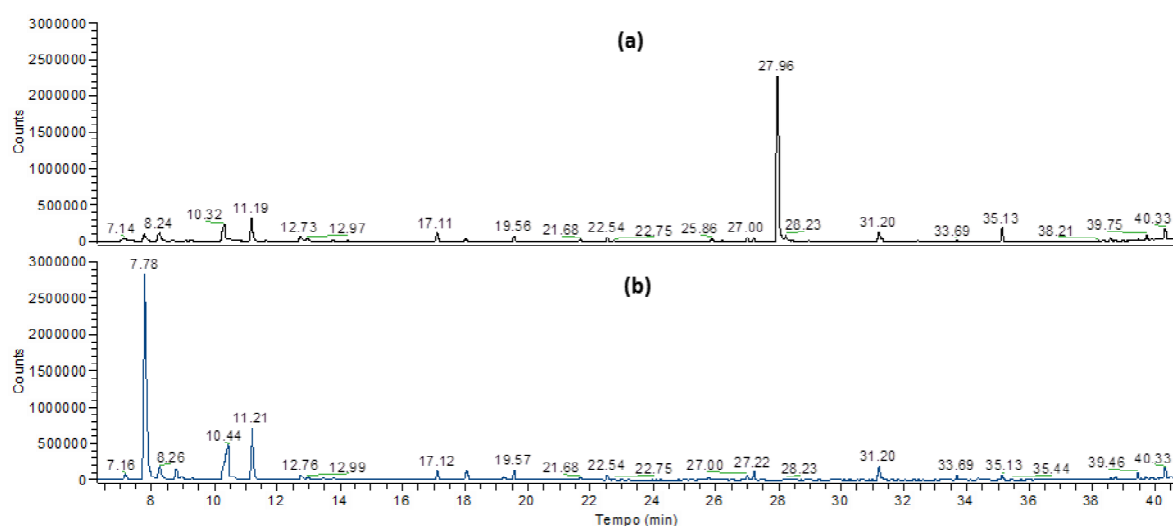


Figura 5.7: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b) (1ª réplica da 3ª amostragem).

Analisando a Figura 5.7 (a) (análoga à Figura C.5 (a)) verifica-se novamente a existência do pico do *sec*-butilbenzeno (TR=27.96 min) com uma intensidade maior que a dos restantes picos, correspondente à concentração (Tabela 5.3) no ar atmosférico de 87.1 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 56.8 $\mu\text{g.m}^{-3}$ na amostragem da 1ª réplica e 2ª réplica, respetivamente. À semelhança do sucedido com o catalisador HCS-V, também o catalisador HCS-V₂ oxida este composto diminuindo a sua concentração em 100%. Tal como anteriormente (Tabela 5.3) verifica-se que, após o *sec*-butilbenzeno, o 3-careno (TR=28.20 min) é o composto com maior concentração e consequentemente com maior percentagem de diminuição.

É notável ainda que o catalisador HCS-V₂ oxida um maior número de famílias de COV que o HCS-V que apenas diminui o teor de alcenos e aromáticos podendo isto ser devido a uma maior concentração do nonano e octanol na amostragem correspondente ao ensaio do HCS-V₂.

Tabela 5.3: Concentração e percentagem de diminuição dos COV para o HCS-V₂ (3ª amostragem).

Compostos	TR (min)	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)				Diminuição (%)	
		1ª Réplica		2ª Réplica		1ª	2ª
		Branco	Catalisador	Branco	Catalisador	Réplica	Réplica
Nonano	23.22	0.42	0.30	0.53	0.29	28.1	46.2
3-Careno	28.20	4.03	1.29	4.62	0.90	67.9	80.4
<i>o</i> -Xileno	22.74	0.70	0.55	0.67	0.51	21.3	24.4
<i>sec</i> -Butilbenzeno	27.96	87.1	0.00	56.8	0.00	100	100
Octanol	29.86	0.91	0.57	0.65	0.36	36.9	44.9
Total ($\mu\text{g.m}^{-3}$)		93.2	2.72	63.2	2.06		
Consumo ($\mu\text{g.m}^{-3}$)		90.5		61.2		-	-
Consumo ($\mu\text{g.m}^{-3}/\text{g}_{\text{catalisador}}$)		283		192			

Pela análise dos resultados apresentados pode-se verificar que o facto da amostragem de ar ter sido realizada com a utilização de um saco não impediu a oxidação de COV por parte dos catalisadores em estudo. Contudo, seria expectável que após a realização dos ensaios, os catalisadores demonstrassem alteração notória da cor amarela para verde, tal como aconteceu na 1ª amostragem. No entanto, uma vez que a mudança de cor não ocorreu, esta amostragem leva a supor que este facto depende de fatores como, por exemplo, o método utilizado na amostragem do ar. Por outro lado, uma vez que se sabe que o O₂ e o O₃, presentes no ar amostrado, participam em reações de reoxidação dos catalisadores em estudo (como em 5.2 será descrito) então o processo de regeneração poderia ter ocorrido aquando da amostragem.

Quanto aos dados referentes ao 2º saco nomeadamente os cromatogramas obtidos para o branco e o cálculo da percentagem do desvio padrão para alguns dos compostos em estudo, utilizado para o cálculo da repetibilidade do método, encontram-se no Anexo B. Através dos

mesmos é possível obter-se a confirmação da repetibilidade do método utilizado na análise da oxidação de COV.

O efeito da síntese do catalisador, mais concretamente o tempo de reação entre a pasta celulósica e a mistura reacional, foi explorado através da comparação dos resultados obtidos para os HCS sintetizados pelo método referido em 3.1.1 e os HCS reutilizados. Mais concretamente, na 4ª amostragem utilizaram-se novamente catalisadores “não utilizados” identificados como série C na Tabela 3.2. Os parâmetros de amostragem encontram-se na Tabela 3.5.

Nas Figuras 5.8 e 5.9 encontra-se o conjunto dos cromatogramas referentes ao branco e ao catalisador HCS-V₂ e HCS-V, respetivamente.

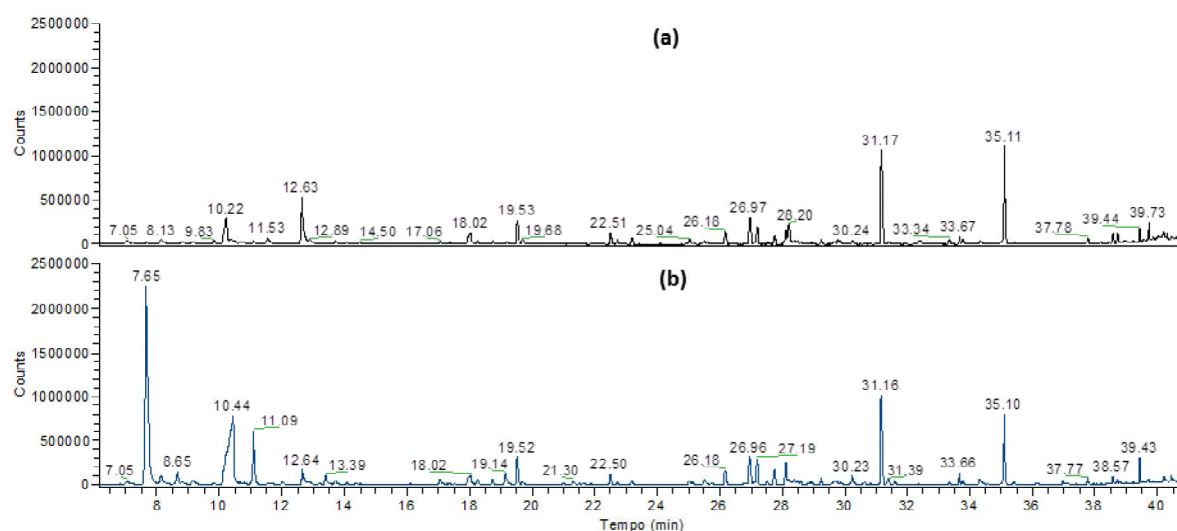


Figura 5.8: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b) (4ª amostragem).

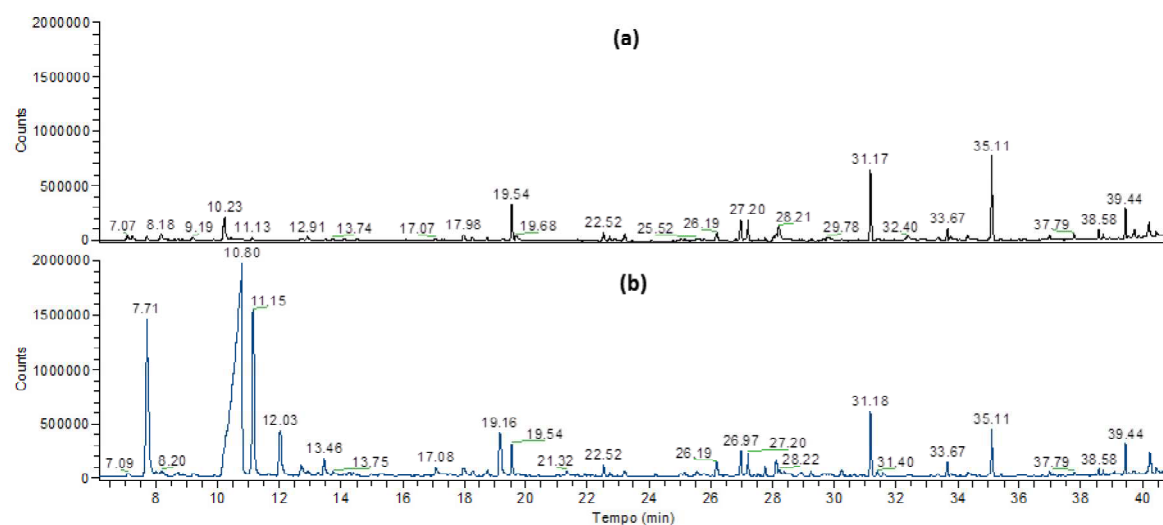


Figura 5.9: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (4ª amostragem).

Analisando as Figuras 5.8 e 5.9 não se verifica diminuição dos picos correspondentes aos COV em estudo nos cromatogramas referentes ao catalisador. Contudo, uma vez que houve aparecimento de picos correspondentes a compostos mais leves, ou seja, para TR de 7.65 min, 10.44 min e 11.09 min para o catalisador HCS-V₂ (Figura 5.8 (b)) e 7.71 min, 10.80 min e 11.15 min para o catalisador HCS-V (Figura 5.9 (b)), não se pode excluir a hipótese de os catalisadores terem oxidado compostos, ainda que estes não estejam identificados.

Na 5ª amostragem, cujos parâmetros e condições de amostragem se encontram na Tabela 3.5, utilizaram-se os materiais HCS-V e HCS-V₂ reutilizados e sintetizados segundo o método sol-gel no qual o passo correspondente à reação entre a pasta intumescida e a mistura reacional ocorre durante um intervalo de tempo maior que o utilizado na síntese dos materiais estudados anteriormente. Como referido no capítulo 3 estes catalisadores e branco, constituintes da série D (Tabela 3.2), foram utilizados na oxidação do monóxido de carbono e formaldeído [53].

Na Figura 5.10 encontram-se os cromatogramas referentes ao branco e ao catalisador HCS-V. De notar que, devido à diferença de intensidade do pico do *sec*-butilbenzeno dos restantes compostos tornando-se praticamente invisíveis, há a necessidade de serem representados numa escala diferente abrangendo os tempos de retenção entre aproximadamente 12 min e 36 min (Figura C.6 (B)).

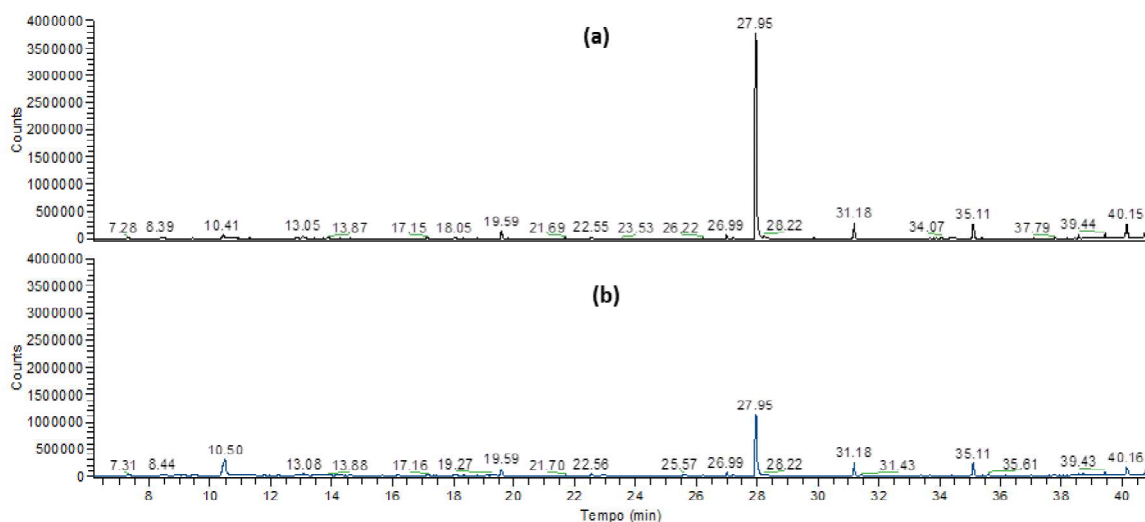


Figura 5.10: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (5ª amostragem).

Pela Figura 5.10 (a) verifica-se que o *sec*-butilbenzeno (TR=27.96 min) estava presente na atmosfera com elevada concentração e foi oxidado em grande parte (Figura 5.10 (b)). Mais concretamente, pela Tabela 5.4, o *sec*-butilbenzeno estava com uma concentração de $94.7 \mu\text{g.m}^{-3}$

e foi diminuído numa percentagem de 68.3%. O facto de a percentagem de diminuição ter ficado aquém daquelas que se registaram anteriormente (100%) pode dever-se à elevada concentração no branco do *sec*-butilbenzeno que talvez tenha excedido o limite máximo de linearidade de resposta do método de análise. Por outro lado, sabe-se que existem outros compostos na atmosfera como por exemplo o monóxido de carbono e hidrocarbonetos oxigenados leves que, embora não ficassem no tubo adsorvente, poderiam ter sido oxidados pelo catalisador diminuindo a sua atividade [53]. Além disso, é ainda possível que uma concentração tão elevada afete a eficiência de amostragem nos adsorventes para outros COV presentes na atmosfera em concentrações inferiores.

Tabela 5.4: Concentração e percentagem de diminuição dos COV para o HCS-V (5ª amostragem).

Compostos	TR (min)	Concentração (µg.m ⁻³)		Diminuição (%)
		Branco	Catalisador	
Nonano	23.22	0.25	0.17	33.7
β-Pineno	26.88	0.10	0.04	58.8
3-Careno	28.20	2.54	1.44	43.3
Eucaliptol	28.96	0.12	0.07	44.9
Etilbenzeno	21.30	0.12	0.08	35.5
<i>m,p</i> -Xileno	21.67	0.32	0.21	33.6
<i>o</i> -Xileno	22.74	0.20	0.15	22.4
<i>sec</i> -Butilbenzeno	27.96	94.7	30.0	68.3
Octanol	29.86	0.56	0.33	41.4
Total (µg.m ⁻³)		98.9	32.5	-
Consumo (µg.m ⁻³)		66.5		

Na Figura 5.11 encontram-se os cromatogramas referentes ao branco e ao catalisador HCS-V₂.

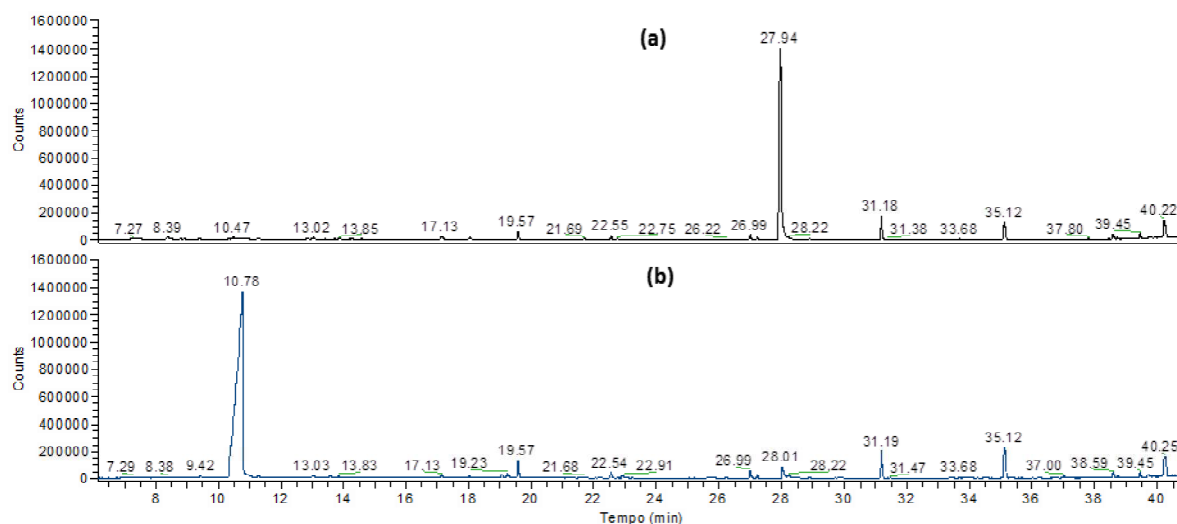


Figura 5.11: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b) (5ª amostragem).

A Figura 5.11 (a) apresenta o pico correspondente ao *sec*-butilbenzeno (TR=27.96 min) notoriamente maior que os restantes picos, à semelhança do que tem sido apresentado. Em termos de concentração, este está presente em 37.3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ após passagem pelo branco e é consumido numa percentagem de 91.9% após passagem pelo catalisador resultando num consumo de 34.3 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Contudo, apesar da elevada percentagem de diminuição do *sec*-butilbenzeno, o catalisador não apresenta eficácia na oxidação de outros compostos e apresenta um consumo total inferior ao catalisador HCS-V levando a supor que o catalisador HCS-V₂ é menos eficaz a reagir com COV em estudo, e consequentemente a diminuí-los, que o catalisador HCS-V.

É importante referir que não há presença do pico com TR≈7.80 min na Figura 5.10 (b) e na Figura 5.11 (b), indicando assim que, devido à diferença no procedimento de síntese, os catalisadores degradam os COV a produtos de oxidação diferentes.

Foi realizada uma nova experiência (6ª amostragem), de acordo com os parâmetros de amostragem apresentados na Tabela 3.5, com o intuito de ser testado o efeito do tubo de absorção de água contendo carbonato de potássio (K₂CO₃) na eficácia oxidativa dos catalisadores. Os catalisadores utilizados são os mesmos da 5ª amostragem (série D) sem terem sido sujeitos a regeneração.

O *sec*-butilbenzeno (TR=27.96 min) é novamente o composto de maior concentração entre os diferentes COV em estudo (Figura C.7 (a)) e diminuído em grande quantidade na passagem pelo catalisador HCS-V. Mais concretamente, pela Tabela 5.5, sabe-se que o catalisador eliminou este composto numa percentagem de 82.1%. A seguir a este composto, o octano (TR=18.77 min) foi o composto mais reduzido com uma percentagem de 42.5%. O 3-careno (TR=28.20 min) e o benzeno (TR=12.96 min) também apresentam diminuição embora numa percentagem pouco significativa.

Tabela 5.5: Concentração e percentagem de diminuição dos COV para o HCS-V (6ª amostragem).

Compostos	TR (min)	Concentração (µg.m ⁻³)		Diminuição (%)
		Branco	Catalisador	
Octano	18.77	0.50	0.29	42.5
3-Careno	28.20	0.98	0.88	10.8
Benzeno	12.96	0.36	0.31	13.2
sec-Butilbenzeno	27.96	19.6	3.50	82.1
Total (µg.m ⁻³)		21.4	4.97	-
Consumo (µg.m ⁻³)		16.4		

Contrariamente ao que tem sido apresentado, pela análise da Figura C.8 (a) é possível verificar-se que o composto *sec*-butilbenzeno já não se encontrava presente na atmosfera

aquando da amostragem do catalisador HCS-V₂. A ausência deste poderia ter sido devido à circulação do ar na atmosfera, transportando este mesmo poluente para uma direção oposta àquela pela qual foi feita a amostragem. Assim, pela Tabela 5.6 é possível verificar que o catalisador oxidou outros COV como o octano (TR=18.77 min), etilbenzeno (TR=21.30 min) e estireno (TR=22.51 min) numa percentagem superior a 90%. Além disso, o nonano (TR=23.22 min), *m,p*-xileno (TR=21.67 min) e *o*-xileno (TR=22.74 min) são eliminados com uma percentagem semelhante e elevada (≈65%).

Tabela 5.6: Concentração e percentagem de diminuição dos COV para o HCS-V₂ (6ª amostragem).

Compostos	TR (min)	Concentração (µg.m ⁻³)		Diminuição (%)
		Branco	Catalisador	
Octano	18.77	0.29	0.00	100
Nonano	23.22	0.20	0.07	64.9
Benzeno	12.96	0.32	0.28	11.7
Etilbenzeno	21.30	2.08	0.17	92.0
<i>m,p</i> -Xileno	21.67	0.28	0.09	66.5
Estireno	22.51	0.66	0.06	90.9
<i>o</i> -Xileno	22.74	0.20	0.07	64.9
Total (µg.m ⁻³)		4.04	0.75	-
Consumo (µg.m ⁻³)		3.29		

Apesar do elevado número de compostos oxidados com a utilização do catalisador HCS-V₂ é possível denotar-se que em termos de concentração total consumida, o catalisador HCS-V foi mais eficaz uma vez que diminuiu uma concentração total muito superior dos COV em estudo, corroborando assim o que foi sugerido na 5ª amostragem.

Através da presente amostragem é possível concluir que a presença de água não impede a atividade catalítica para a oxidação de COV. Entretanto, tendo em conta que o vapor de água poderá afetar a análise GC/FID, os dados poderão ser considerados semi-quantitativos.

A última amostragem realizada no estudo da atividade catalítica dos HCS foi realizada apenas com o HCS-V e com o intuito de ser estudado o efeito da presença de ozono na oxidação dos COV. A amostragem consistiu em duas linhas em paralelo semelhantes às anteriores mas, neste caso, o HCS-V da série E (Tabela 3.2) encontrava-se presente em ambas as linhas. Assim, uma linha era constituída pelo HCS-V em série com o branco e a outra pelo HCS-V em série com o HCS-C₃H₆-NH₂ com KI. Os parâmetros de amostragem referentes a cada uma das linhas encontram-se na Tabela 3.5, bem como as condições em que foi realizada a amostragem.

Pela análise da Tabela 5.7 verifica-se que o HCS-V em linha com HCS-C₃H₆-NH₂ com KI diminuiu o *sec*-butilbenzeno em 50% mais que o HCS-V em linha com o branco. Esta diminuição é visível também nos respetivos cromatogramas em anexo (Anexo C, Figura C.9).

Tabela 5.7: Concentração e percentagem de diminuição dos COV para o HCS-V em série com o branco e com o branco contendo KI (7ª amostragem).

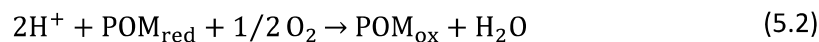
Compostos	TR (min)	Concentração (µg.m ⁻³)		Diferença de diminuição (%)
		Branco	Branco com KI	
<i>n</i> -Heptano	14.55	0.14	0.11	20.6
Nonano	23.22	3.40	0.35	89.8
α-Pineno	25.03	0.34	0.26	22.6
Benzeno	12.96	0.81	0.39	51.5
Tolueno	17.09	0.38	0.09	75.8
Estireno	22.51	0.62	0.50	19.7
sec-Butilbenzeno	27.96	70.5	35.4	49.8
Total (µg.m ⁻³)		76.1	37.1	-
Consumo (µg.m ⁻³)		39.0		

De acordo com o que foi referido no capítulo 1 (descrito pela reação 1.2) seria expectável que as concentrações dos COV correspondentes à linha com o branco sem KI fossem inferiores, uma vez que a presença de O₃ possibilita a reoxidação do catalisador. Contudo, poderiam ter-se formado algumas substâncias, devido à interação entre o KI e o ozono, que ao reagirem com os COV afetaram a oxidação catalítica do HCS. Assim, face à incoerência de resultados considera-se que esta amostragem não é conclusiva no que se refere ao efeito do ozono na oxidação de COV.

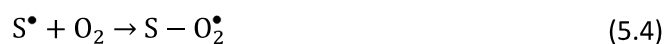
5.3. Mecanismos de oxidação catalítica propostos

De forma a se tentar compreender os resultados obtidos referentes à oxidação de COV por parte dos HCS contendo vanádio, são sugeridos alguns mecanismos do processo de catálise oxidativa com os catalisadores em estudo, nomeadamente PMo₁₁V e PMo₁₀V₂. Ainda que nem todos sejam totalmente conhecidos, existem dois mecanismos que se supõe serem os mais adequados para estes materiais. Um dos mecanismos tem como base a transferência de dois eletrões, no qual é importante o potencial redox dos POM, e ainda um mecanismo radicalar que é o típico para os fosfovanadomolibdatos em estudo, no qual o primeiro passo da reação é uma oxidação do substrato por oxidação de um eletrão.

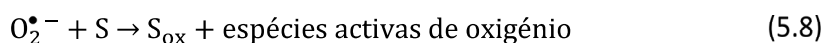
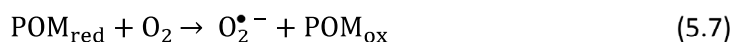
Existem na literatura referências do mecanismo de oxidação por transferência de eletrões que tornaram possível a proposta de uma sequência de reações para a oxidação dos COV em fase gasosa para o catalisador PMo₁₀V₂. O primeiro passo (reação 5.1) consiste na oxidação do substrato orgânico (SH₂) por reação com o POM na sua forma oxidada [PMo₁₀V^V₂]⁵⁻ que se reduz a [PMo₁₀V^{IV}₂]⁷⁻ por transferência de dois eletrões. No segundo passo o POM na sua forma reduzida é reoxidado pelo O₂ presente, com formação de água (reação 5.2) [14, 58].



O mecanismo para PMo_{11}V é análogo mas envolve a transferência de apenas um eletrão do substrato para o POM com formação do radical substrato (S^\bullet), desenvolvendo-se assim o mecanismo radicalar, e consequente redução do POM (reação 5.3). Por sua vez, S^\bullet pode reagir com um oxidante como o O_2 , ou o O_3 , formando uma espécie intermediária que é instável e por isso dá origem ao substrato oxidado (S_{ox}) com formação de um radical de oxigénio com elevada capacidade de reagir com S (reação 5.6). Na literatura existem estudos referentes à oxidação de substratos orgânicos envolvendo mecanismos radicalares, sob condições aeróbicas, que levam à degradação dos mesmos a dióxido de carbono e água [6].



O POM após ser reduzido pode ser reoxidado através da reação com o O_2 formando radicais de oxigénio (reação 5.7) que podem oxidar o substrato formando espécies ativas de oxigénio (reação 5.8) como o O_2^{2-} e $\text{O}^{\bullet-}$ [59].



De notar que o mecanismo radicalar também pode ser válido para o $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, contudo, nas reações apenas está envolvido um dos eletrões.

O facto de o material HCS-V se mostrar mais reativo deve-se ao maior potencial redox do PMo_{11}V ($E = 0.7 \text{ V vs NHE a pH } 1$), comparativamente ao $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ ($E = 0.6 \text{ V vs NHE a pH } 1$), que favorece o início do mecanismo radicalar pela reação representada por 5.3 [6, 60].

Capítulo 6: HCS contendo rutênio (HCS-Ru)

6.1. Resultados preliminares

A última amostragem realizada no presente trabalho teve como objetivo estudar o potencial catalítico na oxidação de COV de um novo material híbrido de celulose-sílica com o POM α - SiW_9Ru_4 . O interesse pela avaliação do poder oxidativo destes materiais deve-se ao facto dos polioxotungstatos substituídos com rutênio serem especialmente interessantes devido às suas propriedades redox e catalíticas conferidas por este metal [57]. Assim, realizou-se uma amostragem de acordo com o procedimento referido em 3.2.1 obtendo-se os cromatogramas para o branco e catalisador apresentados na Figura 6.1.

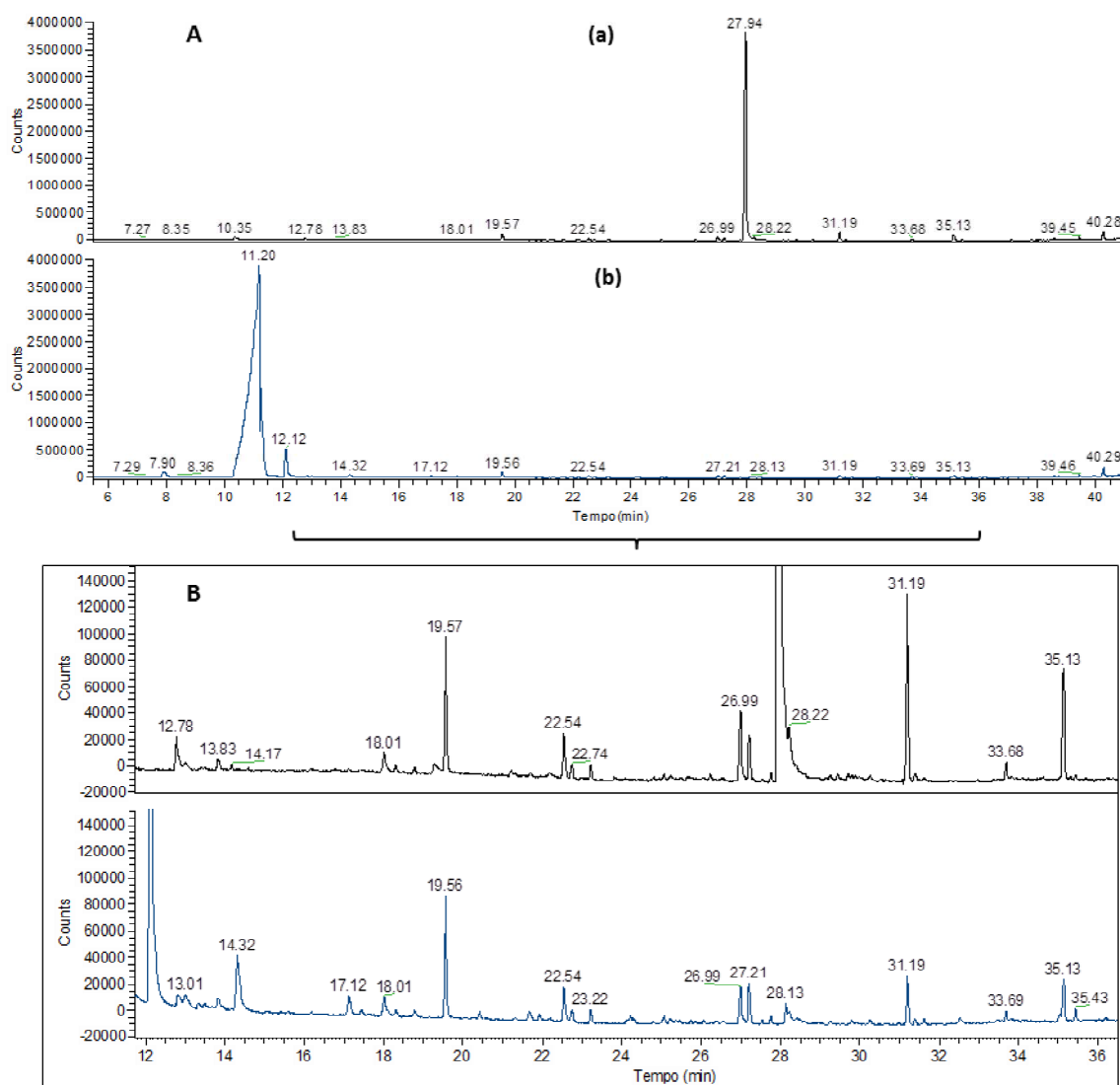


Figura 6.1: Cromatogramas do branco (a) e do HCS-Ru (b) (A) e ampliação para TR=12-36 min (B) (8ª amostragem).

Pela análise da Figura 6.1 é possível verificar a presença do composto *sec*-butilbenzeno no cromatograma do branco, numa concentração de $93.80 \mu\text{g.m}^{-3}$, e é eliminado a 100%, como se pode verificar pela total inexistência do pico na Figura 6.1 (b). Contudo, pelos cromatogramas também é visível que o catalisador apenas oxidou este mesmo composto não tendo poder oxidativo para diminuir os restantes COV em estudo. De notar-se que a diminuição dos picos para TR de 31.19 min, 33.68 min e 35.13 min (Figura 6.1 (B)) não é representativa para o estudo em questão uma vez que, como se pode verificar na Figura 3.6, são picos referentes ao branco do sistema.

Ainda na Figura 6.1 (b) está representado um pico com TR=11.20 min, o qual não pertence a nenhum composto em estudo, de grande intensidade e não identificado no branco, que deverá ser relativo a produtos de oxidação nomeadamente do *sec*-butilbenzeno. Observando a Figura 6.2 denota-se que o pico correspondente a um TR=11.20 min, do cromatograma do catalisador, apresenta uma área (A) significativamente maior que o pico com um TR=27.94 min (*sec*-butilbenzeno), do cromatograma do catalisador, levando a afirmar que este composto não poderia ter surgido apenas deste composto mas também de outros não identificados.

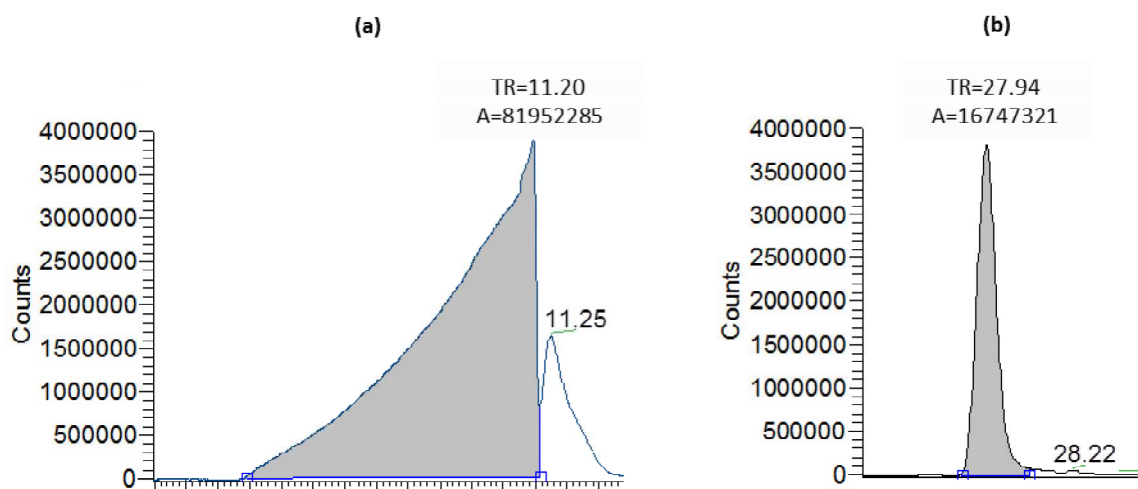


Figura 6.2: Integração dos picos com TR=11.20 min (a) e TR=27.94 min (b) dos cromatogramas do HCS-Ru e branco, respetivamente.

Durante a amostragem não foi visível alteração da cor do catalisador revelando que, possivelmente, este foi regenerado/reoxidado aquando da degradação de COV.

A presente amostragem revelou dados promissores para um futuro trabalho mais pormenorizado na utilização deste novo material como catalisador na oxidação de COV.

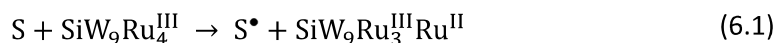
É importante ainda referir que, como se verifica na Figura 6.1 (b) e as figuras correspondentes à oxidação pelos catalisadores à base de vanádio, os produtos de oxidação são diferentes, uma vez que os picos correspondentes aos cromatogramas dos catalisadores para TR inferiores não são os mesmos, levando a supor a existência de um mecanismo de oxidação catalítica diferente.

6.2. *Mecanismos de oxidação catalítica propostos*

Em estudos anteriores foi possível verificar, através de algumas técnicas de espectroscopia e medidas magnéticas em conjunto com análises químicas e térmicas, o estado do ruténio no POM em estudo, mais concretamente obteve-se como fórmula química $\text{SiW}_9\text{O}_{37}\text{Ru}^{\text{III}}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$, que será representada apenas por $\text{SiW}_9\text{Ru}^{\text{III}}_4$ para simplificar. Contudo, ainda que numa percentagem bastante inferior, o ruténio pode ainda estar na forma de uma mistura semelhante a $\text{Ru}^{\text{III}}_3\text{Ru}^{\text{IV}}$ [57].

Quanto ao mecanismo de oxidação catalítica por parte do POM em discussão, à semelhança dos polioxometalatos à base de vanádio anteriormente estudados, não é totalmente conhecido. Assim, de acordo com alguns estudos descritos na literatura, serão apresentados essencialmente dois mecanismos que se pensa serem os mais adequados, dos quais um deles tem origem essencialmente radicalar e o outro, menos provável de ocorrer termodinamicamente, centra-se essencialmente em transferência de eletrões.

De acordo com o mecanismo radicalar, a ativação do substrato a ser oxidado tem início por transferência de um ou dois eletrões com o POM de acordo com as reações 6.1 e 6.2, respetivamente [61].

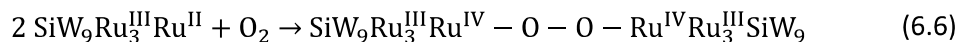


Seguidamente o radical substrato formado pode reagir com o oxigénio (reações 6.3 e 6.4), ou espécies ativas do mesmo (reação 6.5), ocorrendo assim a oxidação do substrato [61].

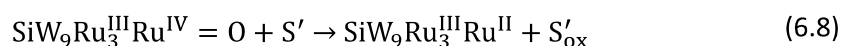


Por sua vez, a forma reduzida do polioxometalato formada na reação 6.1 pode sofrer reoxidação intermolecular com o oxigénio, com formação de uma espécie intermédia

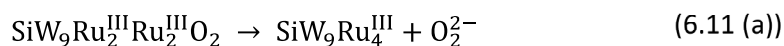
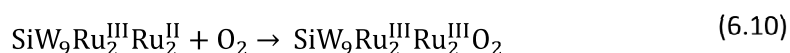
denominada de μ -peroxocomplexos, de acordo com a reação 6.6, e consequentemente duas espécies com ligação dupla com o oxigénio (reação 6.7) [62].



Esta, por sua vez, pode reagir com um substrato que possui duplas ligações (S'), oxidando-o (reação 6.8) ou ainda formar espécies ativas de oxigénio muito reativas (reações 6.9 (a) e 6.9 (b)) [62].



Por conseguinte, a espécie formada aquando da reação 6.8 pode reagir de forma intramolecular com o oxigénio (reação 6.10) e consequentemente leva à formação de espécies redução de oxigénio (reações 6.11(a) e 6.11 (b)).



Alternativamente, como foi referido anteriormente, também pode ocorrer um mecanismo por transferência de eletrões, no qual o radical substrato reage com o POM reduzido dando a origem ao substrato carregado positivamente que em reação com a água forma uma espécie oxigenada de substrato, de acordo com as reações 6.12 e 6.13, respetivamente.



Como foi possível verificar pelas reações apresentadas, o mecanismo de oxidação catalítica do HCS-Ru é mais complexo do que o apresentado para os HCS à base de vanádio, permitindo assim justificar a diferença de produtos de oxidação da degradação de COV.

Capítulo 7: Conclusões e propostas de trabalho futuro

Os catalisadores à base de vanádio e molibdênio, suportados em híbridos de celulose-sílica (HCS), nomeadamente HCS-V e HCS-V₂, revelaram atividade catalítica para oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV) presentes em ar atmosférico. Mais concretamente, os resultados preliminares obtidos com os catalisadores “não utilizados” mostraram uma diminuição significativa da área dos picos cromatográficos característicos dos COV e, simultaneamente, os catalisadores mudaram de cor indicando a sua participação em reações redox. Os mesmos catalisadores, sem qualquer regeneração, não revelaram atividade para a degradação dos COV em estudo, embora possam ter atividade para a oxidação de outro tipo de COV. Com efeito, verificou-se o aparecimento de picos com tempos de retenção inferiores, i. e. compostos mais leves, não identificados nos cromatogramas do ensaio com branco.

Posteriormente, ao longo do trabalho, foi testado o efeito de alguns parâmetros que poderiam influenciar a atividade dos catalisadores, tais como a composição do ar (amostragem *on-line* ou em saco), a presença de água (*trap* com carbonato de potássio), o método de síntese dos catalisadores e a presença de ozono (*trap* com iodeto de potássio). Neste sentido:

- os ensaios realizados com amostragem de ar em saco mostraram a repetibilidade do procedimento do teste catalítico;

- os ensaios realizados com e sem *trap* de carbonato de potássio permitiram concluir que a presença de vapor de água não interfere na atividade catalítica para a oxidação de COV. Contudo, a utilização de *trap* é essencial para efeitos da análise GC/FID;

- os catalisadores reutilizados originam produtos de oxidação dos COV distintos dos obtidos com os catalisadores “não utilizados”, provavelmente devido ao diferente tempo de reação no procedimento de preparação dos catalisadores;

- o ensaio com *trap* de iodeto de potássio não foi conclusivo quanto ao efeito da presença/ausência de ozono na atividade catalítica do catalisador testado (HCS-V).

Os resultados obtidos, embora preliminares, permitiram discutir o mecanismo de oxidação de COV com fosfovanadomolibdatos. O mecanismo mais provável consiste na oxidação radicalar com transferência eletrónica do substrato para o polioxometalato (POM) no primeiro passo reacional. Neste sentido, a maior atividade do HCS-V, face ao HCS-V₂, pode ser atribuída ao seu maior potencial redox.

No âmbito deste trabalho foi sintetizado, caracterizado e testado um catalisador à base de ruténio, suportado em híbridos de celulose-sílica (HCS-Ru). A presença de sílica foi confirmada por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier e por termogravimetria, pensando-se que, à semelhança dos híbridos à base de vanádio, a sílica se deposita em camada na superfície das fibras celulósicas. A presença do polioxometalato foi confirmada por espectroscopia de refletância difusa e, por análise elementar, determinou-se a relação molar W/Ru de 3.1. O teste de atividade catalítica para oxidação de COV revelou elevada atividade para a degradação do *sec*-butilbenzeno, eliminando-o totalmente, bem como para outros COV. Outra observação importante é o facto do catalisador não ter alterado a sua cor, o que provavelmente se deve à sua reoxidação *in situ*. Estes resultados, promissores para futuras aplicações em catálise oxidativa de COV, necessitam de estudos mais aprofundados para otimização das condições experimentais e estudo dos mecanismos de reação com COV e/ou diferentes poluentes atmosféricos.

A principal dificuldade deste trabalho foi a análise das amostras reais de ar, devido à sua complexidade, constituídas por uma grande variedade de COV cujas concentrações dependem de vários fatores como a fonte de emissão, a química da atmosfera, o transporte e a deposição.

Como conclusão final sugere-se o estudo aprofundado da influência do ozono na oxidação de COV com catalisadores HCS com POM, a utilização de tempos e volumes de amostragem elevados para aumentar a sensibilidade do método analítico (GC/FID) e a identificação dos compostos resultantes da degradação dos COV, por exemplo, usando espectrometria de massa (GC/MS).

Bibliografia

1. Gamelas, J., D.V. Evtuguin, and A.P. Esculcas, *Transition metal substituted polyoxometalates supported on amine-functionalized silica*. Transition Metal Chemistry, 2007. **32**(8): p. 1061-1067.
2. Li, G.X., Y. Ding, J.M. Wang, X.L. Wang, and J.S. Suo, *New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions*. Journal of Molecular Catalysis, 2007. **262**(1-2): p. 67-76.
3. Pope, M.T. and A. Muller, *Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines*, ed. A.C. International. Vol. 30. 1991.
4. Gamelas, J., A. Cavaleiro, I. Santos, and M.S. Balula, *Os Polioxometalatos. Do Anião de Keggin às Nanocápsulas*. Boletim da Sociedade Portuguesa de Química 90, 2003.
5. Branco, A.M.S., *Modificação de eléctrodos com polioxometalatos: propriedades electroquímicas (Dissertação de Mestrado)*, in Departamento de Química Universidade de Aveiro 2009.
6. Gaspar, A.R., J. Gamelas, D.V. Evtuguin, and C.P. Neto, *Alternatives for lignocellulosic pulp delignification using polyoxometalates and oxygen: a review*. Green Chemistry, 2007. **9**(7): p. 717-730.
7. Granadeiro, C., *Polioxometalatos: dos agregados moleculares a redes e materiais (Dissertação de Doutoramento)*, in Departamento de Química Universidade de Aveiro, 2010.
8. Neumann, R., *Progress in Inorganic Chemistry* ed. K.D. Karlin Vol. 47. 1998: John Wiley & Sons.
9. Stanzani, B., *Síntese e estudo estrutural de polioxometalatos: propriedades e aplicações (Dissertação de Doutoramento)*, in Instituto de Química Universidade Estadual Paulista: Araraquara, 2009.
10. Briand, L.E., G.T. Baronetti, and H.J. Thomas, *The state of the art on Wells-Dawson heteropoly-compounds - A review of their properties and applications*. Applied Catalysis, 2003. **256**(1-2): p. 37-50.
11. Misono, M., *Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state*. Chemical Communications, 2001(13): p. 1141-1152.
12. Ren, Y.H., B. Yue, M. Gu, and H.Y. He, *Progress of the Application of Mesoporous Silica-Supported Heteropolyacids in Heterogeneous Catalysis and Preparation of Nanostructured Metal Oxides*. Materials, 2010. **3**(2): p. 764-785.
13. Kamiya, Y., T. Okuhara, M. Misono, A. Miyaji, K. Tsuji, and T. Nakajo, *Catalytic chemistry of supported heteropolyacids and their applications as solid acids to industrial processes*. Catalysis Surveys from Asia, 2008. **12**(2): p. 101-113.
14. Neumann, R., *Activation of Molecular Oxygen, Polyoxometalates, and Liquid-Phase Catalytic Oxidation*. Inorganic Chemistry, 2010. **49**(8): p. 3594-3601.
15. Shatalov, A.A. and H. Pereira, *Polyoxometalate catalyzed ozonation of chemical pulps in organic solvent media*. Chemical Engineering Journal, 2009. **155**(1-2): p. 380-387.
16. Song, Y. and R. Tsunashima, *Recent advances on polyoxometalate-based molecular and composite materials*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(22): p. 7384-7402.
17. José, N.M. and L.A. Prado, *Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: preparação e algumas aplicações*. Química Nova, 2005. **28**(2): p. 281-288.
18. Sequeira, S., D.V. Evtuguin, and I. Portugal, *Preparation and Properties of Cellulose/Silica Hybrid Composites*. Polymer Composites, 2009. **30**(9): p. 1275-1282.

19. Sequeira, S., D.V. Evtuguin, I. Portugal, and A.P. Esculcas, *Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol-gel process*. Materials Science & Engineering, 2007. **27**(1): p. 172-179.
20. Sequeira, S., I. Portugal, and D.V. Evtuguin. *Síntese e caracterização de materiais híbridos à base de fibras de celulose e alcóxidos de silício*. in *III Congresso Ibero Americano de Investigación en Celulosa y Papel*, 2004. Espanha.
21. Sanchez, C., G. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, and V. Cabuil, *Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(10): p. 3061-3083.
22. Gamelas, J., M. Evtugina, I. Portugal, and D.V. Evtuguin, *New polyoxometalate-functionalized cellulosic fibre/silica hybrids for environmental applications*. Rsc Advances, 2012. **2**(3): p. 831-839.
23. Sequeira, S., D.V. Evtuguin, and I. Portugal, *Cellulose-Silica Hybrid Materials Obtained by Heteropolyacid Catalyzed Sol-Gel Synthesis*. Materials, Chemicals, and Energy from Forest Biomass, ed. D.S. Argyropoulos. Vol. 954. 2007: American Chemical Society.
24. Portugal, I., V.M. Dias, R.F. Duarte, and D.V. Evtuguin, *Hydration of Cellulose/Silica Hybrids Assessed by Sorption Isotherms*. Journal of Physical Chemistry, 2010. **114**(11): p. 4047-4055.
25. Airoidi, C. and R.F. Farias, *Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel*. Química Nova, 2004. **27**(1): p. 84-88.
26. Alvim, D. and L. Gatti, *Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo*. Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011. **16**(2): p. 189-196.
27. Mayer, H., *Air pollution in cities*. Atmospheric Environment, 1999. **33**(24-25): p. 4029-4037.
28. Agência Portuguesa do Ambiente. QualAr-Base de Dados On-line sobre Qualidade do Ar; Available from: <http://www.qualar.org> (Consultado em 25-02-2013).
29. Evtugina, M., *Poluição fotoquímica na costa portuguesa (Dissertação de Doutoramento)*, in *Departamento de Ambiente e Ordenamento Universidade de Aveiro*, 2004.
30. Arya, S.P., *Air pollution meterology and dispersion*, Oxford University Press, 1999.
31. Alves, C., C. Pio, and P. Gomes, *Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera*. Química Nova, 2006. **29**(3): p. 477-488.
32. Junqueira, T.L., E.L. Albuquerque, and E. Tomaz. *Estudo sobre compostos orgânicos voláteis em Campinas-SP*. in *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 2005. Campinas.
33. Martins, L.D. and M.d.F. Andrade. *Níveis ambientais dos compostos orgânicos voláteis na atmosfera da megacidade de São Paulo*. in *XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia*, 2004. Fortaleza.
34. Sodré, E., E. Corrêa, G. Arbilla, and M. Marques, *Principais carbonilas no ar de locais públicos no Rio de Janeiro*. Química Nova, 2008. **31**(2): p. 249-253.
35. Brickus, L. and F.R.d.A. Neto, *A qualidade do ar de interiores e a química*. Química Nova, 1999. **22**(1): p. 65-74.
36. Gloda, A. and F.R.d.A. Neto, *Poluição Química relacionada ao ar de interiores no Brasil*. Química Nova, 2003. **26**(3): p. 359-365.
37. Conselho, P.E.d., *Directiva 2008/50/CE relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa*, 21 de Maio de 2008, Jornal Oficial da União Europeia.
38. Schirmer, W., *Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo (Tese de Mestrado)*, in *Centro Tecnológico Universidade Federal de Santa Catarina*, 2004.

39. Bernardes, Â.C.d.C., *Análise dos métodos de auditoria à qualidade do ar interior – RSECE (Dissertação de Mestrado)*, in Departamento de Ambiente e Ordenamento Universidade de Aveiro, 2009.
40. Aquino, C.A.B., *Identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por florestas na região amazônica (Dissertação de Mestrado)*, in Instituto de Ciências Exatas e da Terra Universidade Federal de Mato Grosso: Cuiabá, 2006.
41. Alves, C.d.A., *Origem e composição da matéria orgânica presente nos aerossóis atmosféricos (Dissertação de Doutorado)*, in Departamento de Ambiente e Ordenamento Universidade de Aveiro, 2001.
42. Lindinger, W., A. Hansel, and A. Jordan, *Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels*. Chemical Society Reviews, 1998. **27**(5): p. 347-354.
43. Lisboa, H. and W. Schirmer, *Controle da poluição atmosférica (Material Didático)*, in Laboratório de Controle da Qualidade do Ar: Montreal, 2007.
44. Zhou, Y., B. Yue, R.-L. Bao, S.-X. Liu, and H.-Y. He, *Catalytic Aerobic Oxidation of Acetaldehyde over Keggin-type Molybdovanadophosphoric Acid/SBA-15 under Ambient Condition*. Chinese Journal of Chemistry, 2006. **24**(8): p. 1001-1005.
45. Moretti, E.C., *Reduce VOC and HAP Emissions*. CEP, 2002. **98**(6): p. 30-40.
46. Ramirez, A.M., K. Demeestere, N. De Belie, T. Mäntylä, and E. Levänen, *Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential*. Building and Environment, 2010. **45**(4): p. 832-838.
47. Wang, S., H. Ang, and M. Tade, *Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art*. Environment International, 2007. **33**(5): p. 694-705.
48. Montahner, C., M. Paschoalino, and W. Jardim, *Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar (Caderno Temático)*, in Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas: Campinas, 2005.
49. Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology, 2000. **1**(1): p. 1-21.
50. Fujishima, A. and X. Zhang, *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. Comptes Rendus Chimie, 2006. **9**(5-6): p. 750-760.
51. Nonami, T., H. Hase, and K. Funakoshi, *Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification*. Catalysis Today, 2004. **96**(3): p. 113-118.
52. Rangel, M.d.C. and M.F.A. Carvalho, *Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar*. Química Nova, 2003. **26**(2): p. 265-277.
53. Granja, A., *Catalise heterogênea com HPA's suportados em híbridos O/I à base de celulose (Dissertação de Mestrado)*, in Departamento de Química Universidade de Aveiro, 2009.
54. Martin, R.S., H. Westberg, E. Allwine, L. Ashman, J.C. Farmer, and B. Lamb, *Measurement of isoprene and its atmospheric oxidation products in a Central Pennsylvania deciduous forest*. J. Atmos. Chem., 1991. **13**: p. 1-32.
55. Evtugina, M., *Informação confidencial ainda não publicada*, in Departamento de Ambiente e Ordenamento Universidade de Aveiro, 2012.
56. Bartlett, J.W. and C. Frost, *Reliability, repeatability and reproducibility: analysis of measurement errors in continuous variables*. Ultrasound in Obstetrics & Gynecology, 2008. **31**(4): p. 466-475.
57. Gamelas, J., H.M. Carapuca, M.S. Balula, D.V. Evtuguin, W. Schlindwein, F.G. Figueiras, V.S. Amaral, and A.M.V. Cavaleiro, *Synthesis and characterisation of novel ruthenium multi-substituted polyoxometalates: alpha,beta- SiW9O37Ru4(H2O)(3)Cl-3 (7-)*. Polyhedron, 2010. **29**(16): p. 3066-3073.

-
58. Arslan-Alaton, I. and J.L. Ferry, *Application of polyoxotungstates as environmental catalysts: wet air oxidation of acid dye Orange II*. Dyes and Pigments, 2002. **54**(1): p. 25-36.
 59. Antonaraki, S., T.M. Triantis, E. Papaconstantinou, and A. Hiskia, *Photocatalytic degradation of lindane by polyoxometalates: Intermediates and mechanistic aspects*. Catalysis Today, 2010. **151**(1-2): p. 119-124.
 60. Kozhevnikov, I.V., *Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions*. Chemical Reviews, 1998. **98**: p. 171-198.
 61. Neumann, R. and M. Dahan, *Ruthenium substituted Keggin type polyoxomolybdates: synthesis, characterization and use as bifunctional catalysts for the epoxidation of alkenes by molecular oxygen*. Polyhedron, 1998. **17**(20): p. 3557-3564.
 62. Neumann, R. and M. Dahan, *Molecular oxygen activation by a ruthenium-substituted "sandwich" type polyoxometalate*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(46): p. 11969-11976.

Anexo A: Calibração dos medidores de caudal mássico

Com o intuito de testar a exatidão do valor de caudal amostrado durante a análise dos COV, colocou-se um medidor de bolha de sabão simples (MBS), onde são lidos os valores de caudal corretos, em série com cada um dos medidores de caudal mássico (MCM) utilizados nas amostragens, fazendo passar por ambos um determinado caudal de ar, sendo este lido em ambos. Como exemplo, na Tabela A.1 encontram-se os valores de caudal correspondentes a cada um dos medidores de uma das calibrações efetuada, realizada no dia 03 de Maio de 2013. Através dos valores obtidos em cada um dos medidores (Tabela A.1), obtiveram-se as respetivas retas de calibração com as quais foi possível calcular o valor exato do caudal amostrado e descrito por cada um dos medidores de caudal mássico correspondentes a cada linha de operação: linha 1 (Equação A.1) e linha 2 (Equação A.2).

Tabela A.1: Caudal registado durante a calibração dos medidores de caudal mássico.

Linha 1		Linha 2	
$Q_{MCM} \text{ (ml.min}^{-1}\text{)}$	$Q_{MBS} \text{ (ml.min}^{-1}\text{)}$	$Q_{MCM} \text{ (ml.min}^{-1}\text{)}$	$Q_{MBS} \text{ (ml.min}^{-1}\text{)}$
160	182	160	168
141	159	140	139
121	132	120	117
100	108	100	101
81	83	80	81
60	65	60	56

$$Q_{MCM} = 0.8362Q_{MBS} + 9.0138 ; R^2 = 0.9973 \quad (\text{A.1})$$

$$Q_{MCM} = 0.9246Q_{MBS} + 8.0607 ; R^2 = 0.9934 \quad (\text{A.2})$$

De notar que foram realizadas mais duas calibrações, das quais uma foi realizada em Outubro antes do início do estudo dos catalisadores, do qual resultaram as retas de calibração descritas na equação A.3 (linha 1) e equação A.4 (linha 2).

$$Q_{MCM} = 0.9975Q_{MBS} + 2.165 \quad (\text{A.3})$$

$$Q_{MCM} = 0.9989Q_{MBS} - 1.850 \quad (\text{A.4})$$

A última calibração foi efetuada no dia 13 de Maio de 2013 e obtiveram-se as retas de calibração descritas na equação A.5 (linha 1) e pela equação 4.6 (linha 2).

$$Q_{MCM} = 1.117Q_{MBS} + 4.579 ; R^2 = 0.9995 \quad (A.5)$$

$$Q_{MCM} = 1.030Q_{MBS} + 15.14 ; R^2 = 0.9914 \quad (A.6)$$

Anexo B: Repetibilidade do método de amostragem

Como já referido a repetibilidade do método utilizado foi determinada pelo cálculo da percentagem do desvio padrão, em relação à média, pelos dados dos quatro cromatogramas do branco do 2º saco da 3ª amostragem (Figura B.1). Pela análise dos cromatogramas verifica-se que são semelhantes entre si, tanto a nível da forma como também da intensidade.

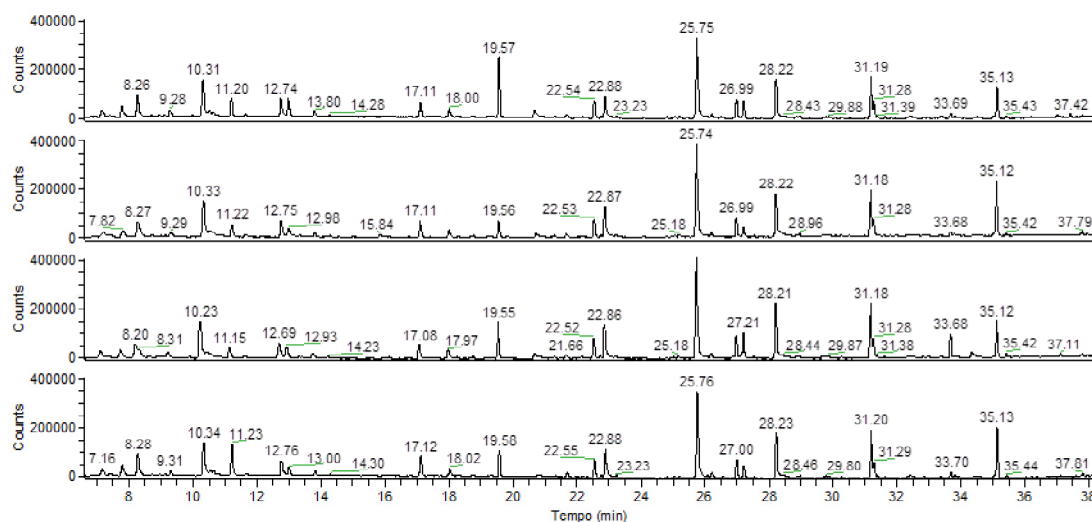


Figura B.1: Cromatogramas relativos ao branco obtidos pela amostragem do 2º saco da 3ª amostragem.

Pela análise da Tabela B.1, obtida pelos dados dos cromatogramas da Figura B.1, verifica-se que o desvio padrão obtido varia de composto para composto e encontra-se entre 7.84% e 23.1%.

Tabela B.1: Concentração e percentagem do desvio padrão no branco de COV em estudo.

Compostos	Concentração no branco ($\mu\text{g.m}^{-3}$)				Concentração média ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Desvio padrão (%)
Benzeno	3.29	2.89	2.16	2.03	2.59	23.1
Tolueno	2.92	2.78	3.03	3.68	3.10	12.8
Hexanal	3.60	4.10	3.41	3.61	3.68	7.94
Etilbenzeno	0.31	0.34	0.30	0.28	0.31	7.84
<i>m,p</i> -Xileno	0.71	0.75	0.81	0.98	0.81	14.4
Estireno	2.92	3.50	3.13	3.05	3.15	7.93
<i>o</i> -Xileno	0.48	0.45	0.56	0.52	0.50	9.47
α -Pineno	0.31	0.28	0.26	0.25	0.28	9.77
β -Pineno	0.16	0.19	0.17	0.14	0.16	14.2
3-Careno	6.27	8.08	7.15	7.29	7.20	10.3

Anexo C: Cromatogramas auxiliares

Na Figura C.1 encontram-se representados os cromatogramas correspondentes ao branco em paralelo com HCS-V₂ e HCS-V da 1ª amostragem.

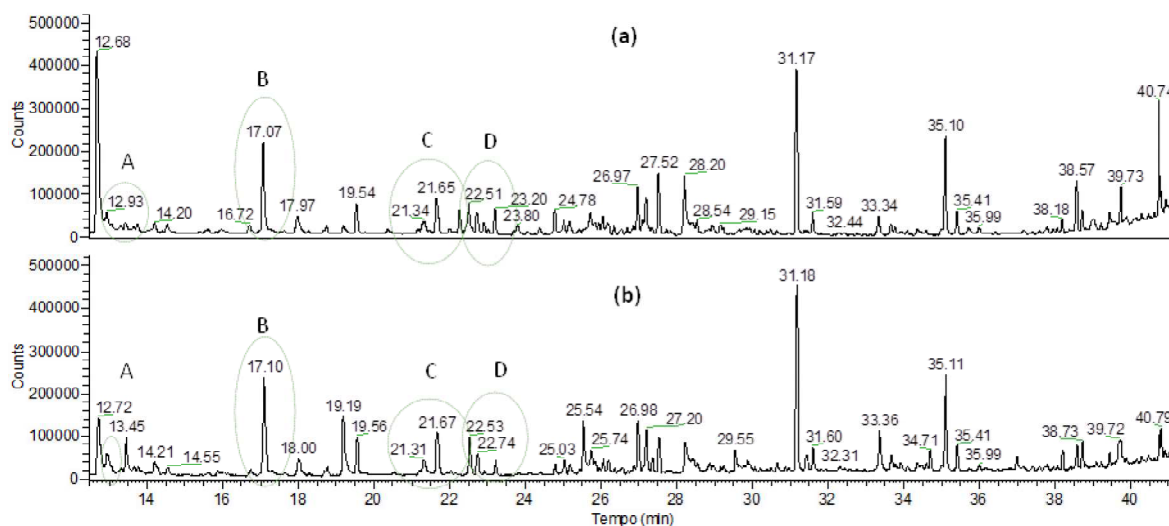


Figura C.1: Cromatogramas do branco em paralelo com o catalisador HCS-V₂ (a) e em paralelo com o catalisador HCS-V (b) (1ª amostragem) (Legenda: A-Benzeno; B-Tolueno; C-Etilbenzeno e m,p-Xileno; D-Estireno e o-Xileno).

Os cromatogramas referentes à 2ª réplica da 2ª amostragem para o catalisador HCS-V₂ e HCS-V encontram-se registados na Figura C.2 e Figura C.3, respetivamente, e a respetivas ampliações (B) para TR entre aproximadamente 12 e 32 min.

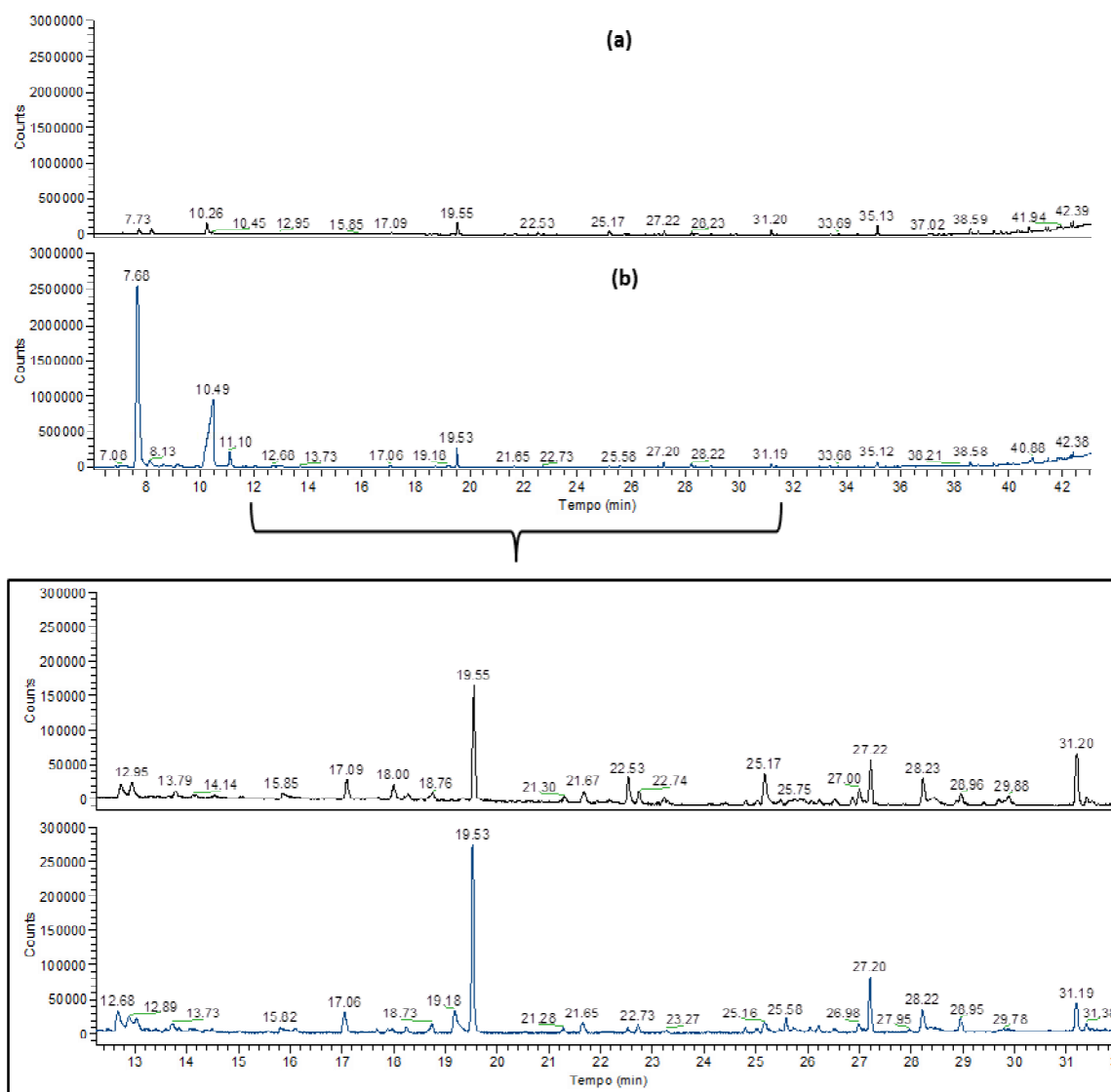


Figura C.2: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b) (2ª réplica da 2ª amostragem).

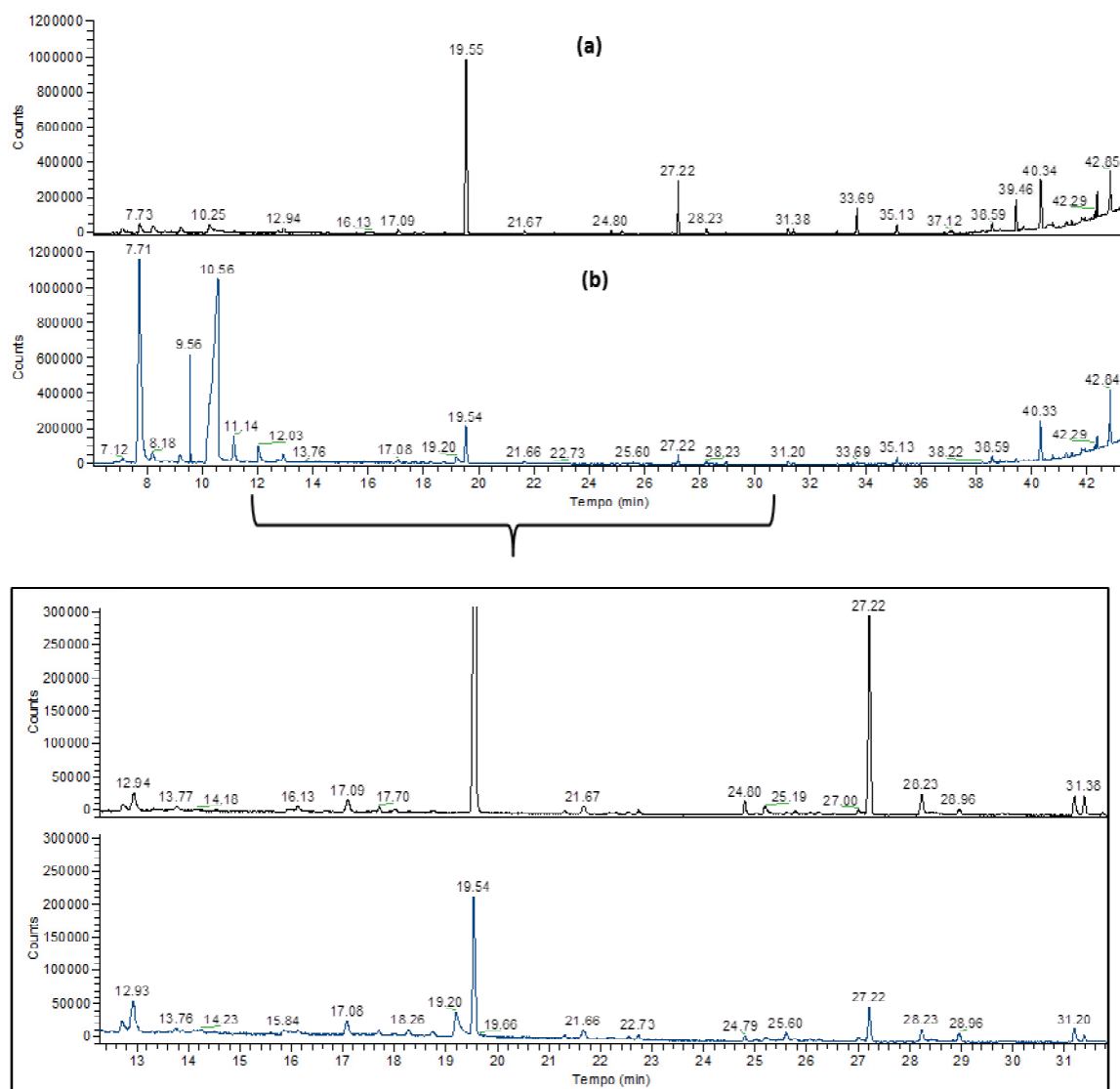


Figura C.3: Cromatogramas referentes ao branco (a) e ao catalisador HCS-V (b) (2ª réplica da 2ª amostragem).

Nas Figura C.4 e Figura C.5 encontram-se os cromatogramas dos conjuntos branco/ HCS-V e branco/ HCS-V₂, respetivamente, amostrados em paralelo a partir do 1º saco, correspondentes à 2ª réplica da 3ª amostragem.

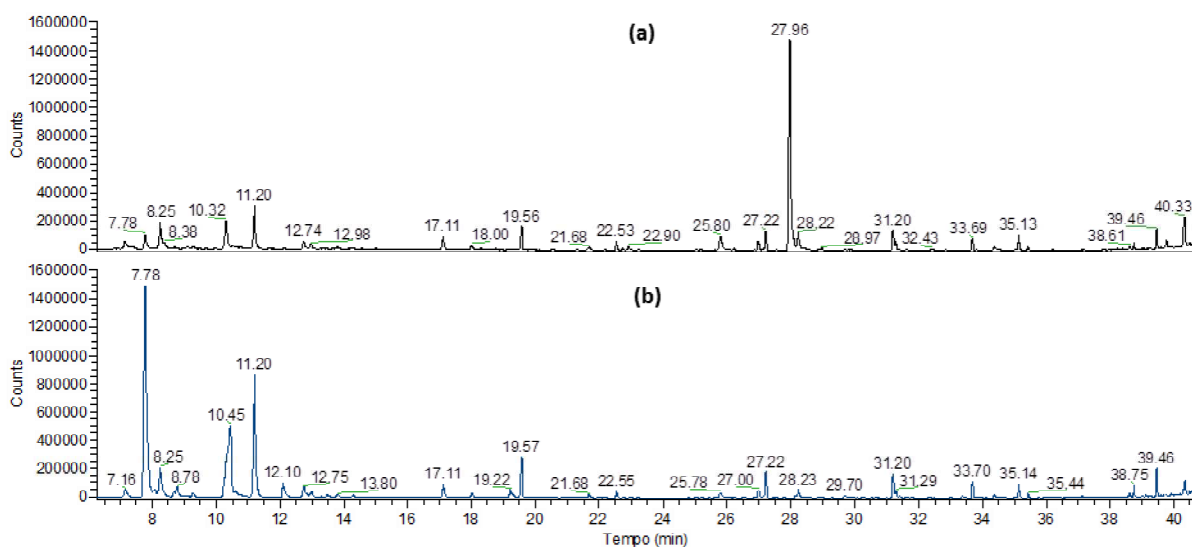


Figura C.4: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b), amostrados em paralelo a partir do 1º saco (2ª réplica da 3ª amostragem).

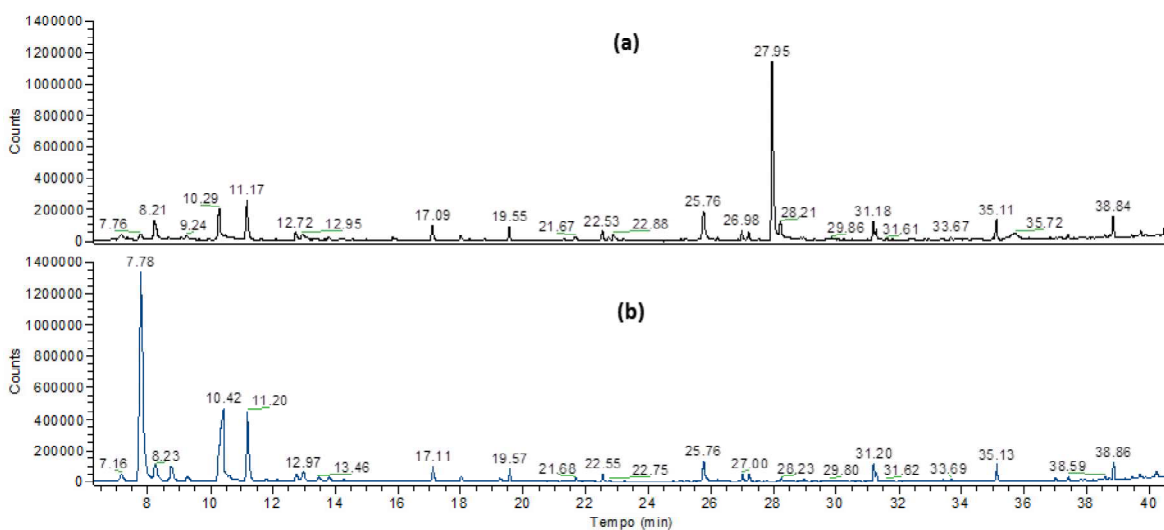


Figura C.5: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b), amostrados em paralelo a partir do 1º saco (2ª réplica da 3ª amostragem).

A Figura C.6 apresenta os cromatogramas referentes ao branco e ao catalisador HCS-V da 5ª amostragem e respectiva ampliação (B) que abrange os TR entre aproximadamente 12 e 36 min.

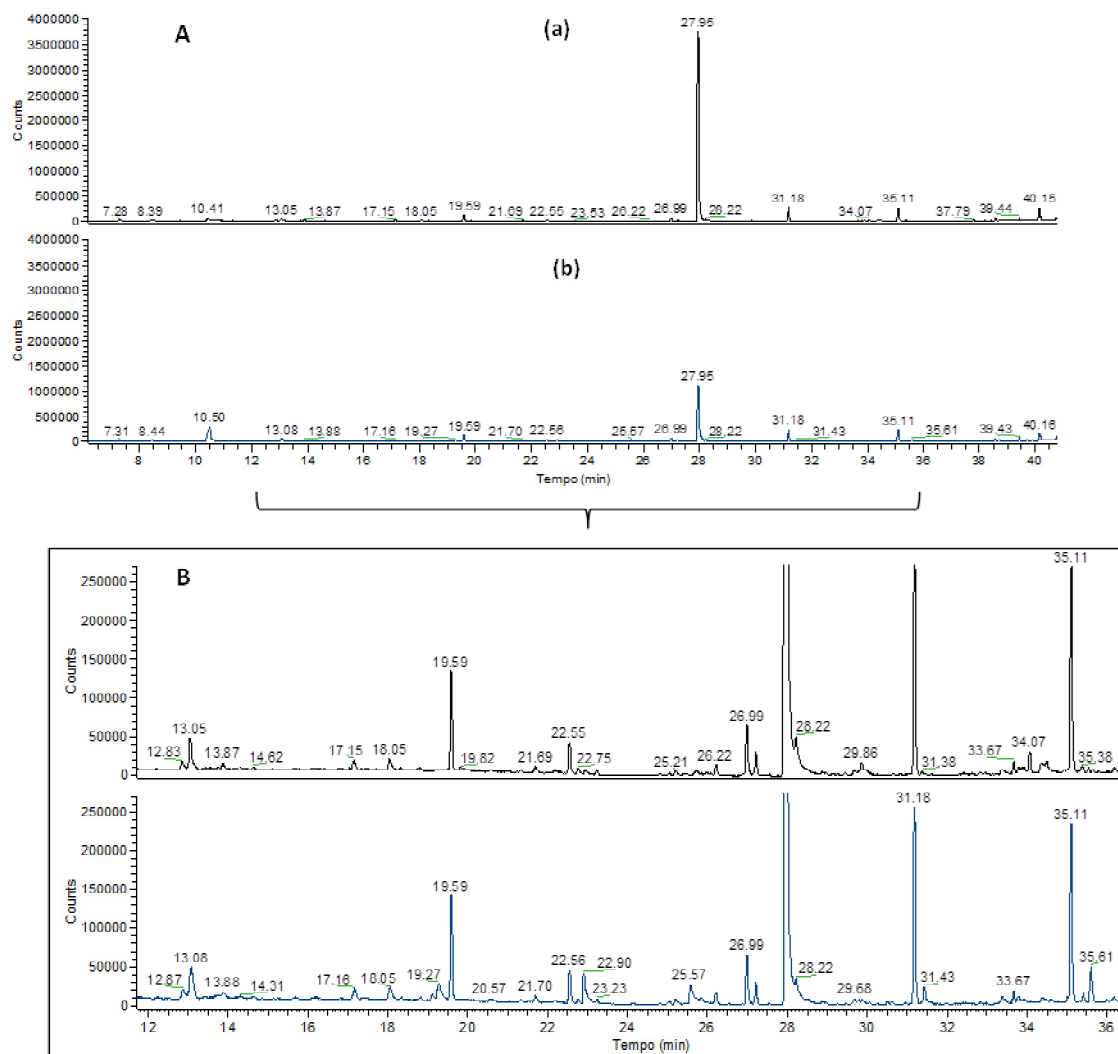


Figura C.6: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (A) e a ampliação dos mesmos num TR=12-36 min (B) (5ª amostragem).

Nas Figuras Figura C.7 e Figura C.8 apresentam-se os cromatogramas dos conjuntos branco/HCS-V e branco/HCS-V₂, respetivamente, da 6ª amostragem.

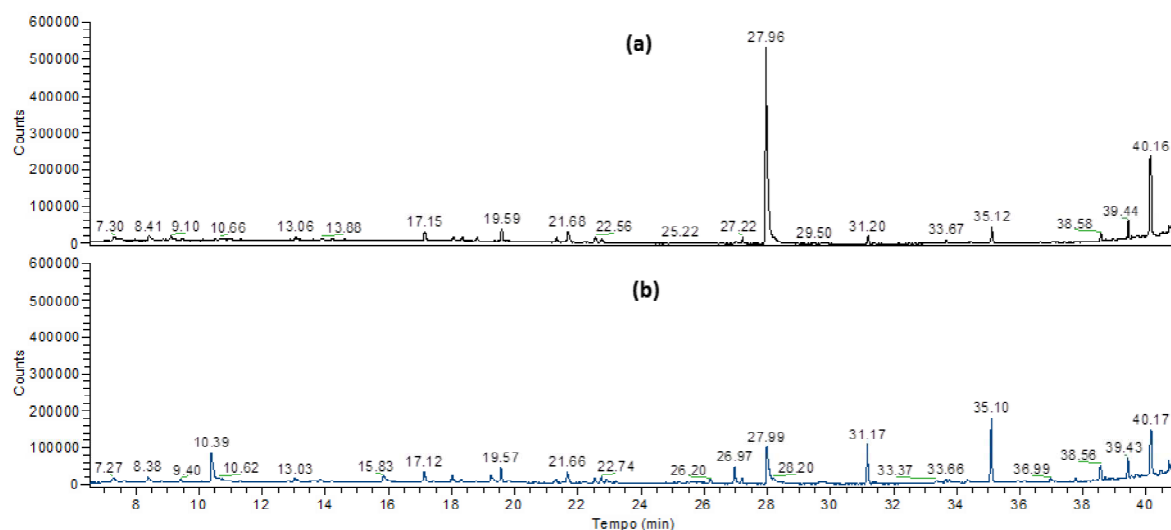


Figura C.7: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V (b) (6ª amostragem).

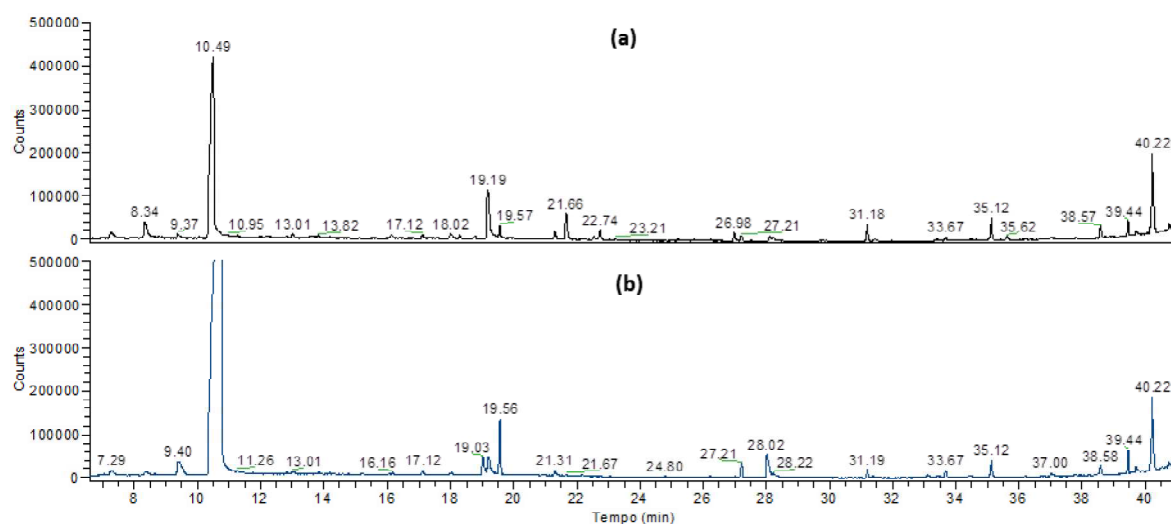


Figura C.8: Cromatogramas do branco (a) e do catalisador HCS-V₂ (b) (6ª amostragem).

A Figura C.9 representa os cromatogramas referentes à linha constituída pelo catalisador em série com o branco (a) e à linha constituída pelo catalisador em série com o branco de KI (b), constituintes da 7ª amostragem.

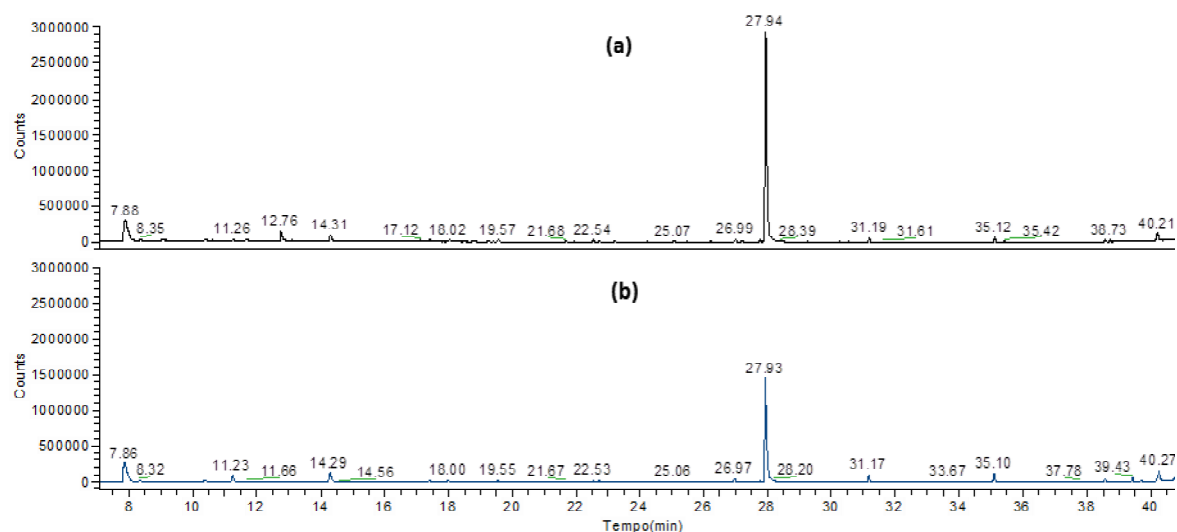


Figura C.9: Cromatogramas referentes ao branco em série com HCS-V (a) e ao HCS-C₃H₆-NH₂ com KI em série com HCS-V (b) (7ª amostragem).